

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004)

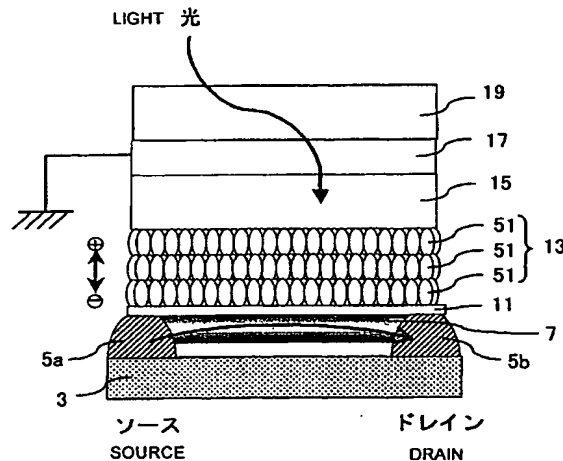
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/013915 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 31/08, G01J 1/00 570-8677 大阪府 守口市京阪本通 2 丁目5番5号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009577
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 29 日 (29.07.2003) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉山 幸宏 (SUGIYAMA, Yukihiro) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市京阪本通 2 丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-225291 2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002) JP  
特願2002-261244 2002 年 9 月 6 日 (06.09.2002) JP  
特願2002-324373 2002 年 11 月 7 日 (07.11.2002) JP
- (74) 代理人: 森下 賢樹 (MORISHITA, Sakaki); 〒150-0021 東京都 渋谷区恵比寿西 2-17-16 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, (続葉有)

(54) Title: OPTICAL SENSOR, METHOD FOR MANUFACTURING AND DRIVING OPTICAL SENSOR, AND METHOD FOR MEASURING LIGHT INTENSITY

(54) 発明の名称: 光センサ、光センサの製造方法および駆動方法、ならびに光強度検出方法



(57) Abstract: An optical sensor using molecules polarized when receiving light, wherein a pair of source electrode (5a) and drain electrode (5b) on a substrate is electrically connected to each other by a carbon nanotube (7). When photosensitive molecules constituting a layer (13) polarizable by receiving light are polarized by receiving light, the conductance of the carbon nanotube (7) is changed. With the change of the conductance, the value of current flowing between the source electrode (5a) and the drain electrode (5b) is changed, thereby allowing the current change to be detected. By manufacturing an oriented film of the carbon nanotube (7), connection between the source electrode (5a) and the drain electrode (5b) is made easy and excellent. An optical sensor small and having high precision and sensitivity, methods for manufacturing and driving an optical sensor, and a method for measuring light intensity are realized.

(57) 要約: 受光によって分極する分子を用いた光センサにおいて、基板表面に設けられた一対のソース電極 (5a) とドレイン電極 (5b) とをカーボンナノチューブ (7) によって電気的に接続する。受光により分極が発生する層 (13) を形成する感光性分子が、受光によって分極すると、カーボンナノチューブ

(続葉有)

## WO 2004/013915 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(7) のコンダクタンスが変化する。カーボンナノチューブ (7) のコンダクタンスが変化すると、ソース電極 (5a) とドレイン電極 (5b) との間に流れる電流値が変化するため、この変化を検出する。また、カーボンナノチューブ (7) の配向膜を作製することによって、ソース電極 (5a) とドレイン電極 (5b) と間の接続を簡便で良好なものとする。小型で高い精度・感度の光センサ、光センサの製造方法および駆動方法、ならびに光強度検出方法が実現される。

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

1

## 明 細 書

光センサ、光センサの製造方法および駆動方法、ならびに光強度検出方法

## 5 技術分野

本発明は、光センサ、光センサの製造方法および駆動方法、ならびに光強度検出方法に関する。

## 背景技術

- 10 近年、光センサに対し、小型化および高感度化の要請がとみに高まっており、光信号を効率よく電気信号に変換し、検出することのできるセンサの実現が強く望まれている。

- 本発明者は、こうした要請に鑑み、光照射によって分極する分子（以下適宜感光性分子と呼ぶ）を光検出物質として利用するセンサの開発を進めてきた。こうした感光性分子を光センサの光検知部として用いることができれば、  
15 光情報を高感度、高精度で検出できることが期待される。

- こうした観点から、本発明者は、すでにバクテリオロドプシンを用いた画像認識素子について公表している（特許文献1参照）。好塩菌の紫膜（P u r p l e m e m b r a n e）を脂質とともに構成するタンパク質であるバク  
20 テリオロドプシンは、光受容タンパク質であり、光照射に対し微分型の応答を示す（図1）。

- 特許文献1に記載の画像認識素子は、このバクテリオロドプシンの応答を、移動物体の輪郭などを抽出する画像センサに利用したものであり、バクテリオロドプシンの配向膜が光によって電気分極した際に画素電極に誘導される  
25 誘導電流を検出するものである。この画像認識素子によれば、誘導電流を検出するため、誘導電圧を検出する画像認識素子に比べノイズが少ない。よって、電極を微小化した際にも信号を検出することができる。また、バクテリオロドプシンの配向膜を用いることにより、光検出部を超薄膜化することが

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

2

できる。

特許文献1 特開2000-267223号公報

非特許文献1 Methods in Enzymology, 31, A,  
pp. 667-678 (1974)

5 発明の開示

ところが、バクテリオロドプシン等の感光性分子の電気分極に起因する信号は小さく、誘導電流を検出する場合においても、必ずしも十分な誘導電流値が得られない。従って、この信号を光センサとして用いる際に、十分な電流値を得るための増幅が必要な場合がある。従来、この増幅系は大がかりな  
10 装置を必要とするため、光センサを大型装置に組み込む必要があった。

上記事情に鑑み、本発明は、小型で高感度の光センサ、光センサの製造方法および駆動方法、ならびに光強度検出方法を提供することを目的とする。

本発明によれば、基板と、該基板上に形成されたソース電極およびドレイン電極と、前記ソース電極およびドレイン電極を電氣的に接続するカーボン  
15 ナノチューブと、前記カーボンナノチューブの上部に設けられた、受光により分極が発生する層と、を備えることを特徴とする光センサが提供される。

本発明の光センサは、光が照射されると、受光により分極が発生する層で分極が起こり、誘起電荷が生じる。ここで、カーボンナノチューブは、電界の強弱によってコンダクタンスが変化する性質を有しているため、上記誘起  
20 電荷がトリガーとなってカーボンナノチューブのコンダクタンスが変化し、ソース・ドレイン電極間に流れる電流値が変化する。この電流値の変化を検出することによって、受光した光の強度等を検出することができる。

受光により分極が発生する層での分極による信号は小さくても、この信号がトリガーとなって生じるソース・ドレイン電極間の電流値の変化は大きな  
25 値となる。したがって、受光の有無を検知するために十分大きな電氣的信号を得ることができる。

また、本発明の光センサは、ソース電極およびドレイン電極を接続する配線部材に導電性の高いカーボンナノチューブを用いているため、電極を微小

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

3

化しても十分な電流値を得ることができる。この結果、光センサのサイズを小型化することができる。これにより、単位面積あたりのソース電極およびドレイン電極数、すなわち画素数を大きくすることができる。

5 本発明によれば、基板の表面にソース電極およびドレイン電極を形成する工程と、前記ソース電極およびドレイン電極をカーボンナノチューブによって接続する工程と、前記カーボンナノチューブの上部に、受光により分極が発生する層を形成する工程と、を含むことを特徴とする光センサの製造方法が提供される。

10 本発明の光センサの製造方法によれば、ソース電極およびドレイン電極がカーボンナノチューブによって接続され、カーボンナノチューブの上部に受光により分極が発生する層が形成される。したがって、高精度で小型、かつ画素数の多い光センサを安定的に製造することができる。

15 本発明によれば、前記の光センサの駆動方法であって、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に所定の電流を流し、電流値の変化を検知することを特徴とする光センサの駆動方法が提供される。

20 本発明の光センサの駆動方法は、ソース電極とドレイン電極との間に所定の電流が流れている状態とし、受光により発生した分極の程度に応じてカーボンナノチューブのコンダクタンスを変化させ、これにともなう電流値の変化を検知するものである。この電流値の変化の大きさにより、受光した光の強度が検出される。電流値の変化は感光性分子の分極を直接検知する場合に比べて大きいため、感度・精度の高い測定が可能となる。

25 本発明によれば、受光により分極する層および該層に近接して設けられたカーボンナノチューブを含むセンサを用いて光強度の検出を行う方法であって、前記カーボンナノチューブに電圧を印加し、前記層の受光によって引き起こされる前記カーボンナノチューブ中の電流値の変化を検出し、この電流値の変化から光強度を検出することを特徴とする光強度検出方法が提供される。

本発明の光検出方法においては、光照射により受光により分極する層が分

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

4

極し、誘起電荷を生じる。この誘起電荷がトリガーとなって、カーボンナノチューブのコンダクタンスが変化し、カーボンナノチューブを流れる電流値が変化する。この電流値の変化を検出することによって、光強度を検出することができる。本発明の方法によれば、比較的小さな分極信号から、比較的大きな電流値変化が得られ、光強度を高い精度・感度で測定することができる。

本発明の光検出方法において、前記受光により分極する層がバクテリオロドプシンを含む構成とすることができる。こうすることにより、受光により分極する層での分極を安定で確実に生じさせることができる。したがって、精度、感度の高い光検出方法とすることができる。

本発明の光センサにおいて、前記カーボンナノチューブの表面に絶縁層を有してもよい。こうすることにより、カーボンナノチューブと受光により分極する層との間を確実に絶縁することができる。よって、光センサの動作安定性を向上させることができる。

本発明の光センサにおいて、前記絶縁層は、高分子層であってもよい。こうすることにより、カーボンナノチューブの表面が良好に被覆され、絶縁性を安定的に確保することができる。高分子層は、たとえば有機高分子層とすることができる。

本発明の光センサにおいて、前記絶縁層は、前記カーボンナノチューブの側面に高分子が巻回してなる層であってもよい。こうすることにより、カーボンナノチューブの表面を均一に被覆することができる。また、被覆層を強固で安定な層とすることができる。このため、光センサの動作安定性を向上させ、信頼性を向上させることができる。また、高分子が巻回してなる層とすることにより、被覆層の膜厚を減少させることができる。このため、より一層確実にカーボンナノチューブのコンダクタンスを変化させることができる。

なお、本発明において、「高分子」とは、カーボンナノチューブに巻回するために十分な骨格鎖長を有する分子のことをいう。また、高分子がカーボン

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

5

ナノチューブの側面に「巻回」するとは、高分子の分子鎖がカーボンナノチューブ側面を周回して巻き付き、カーボンナノチューブの表面を被覆することをいう。

5 本発明に係る光センサの製造方法において、カーボンナノチューブの配向膜を作製する前記工程は、前記カーボンナノチューブの表面に前記被覆分子を含む絶縁層を形成する工程を含んでもよい。こうすることにより、カーボンナノチューブと受光により分極する層とを確実に絶縁することができる。

10 本発明の光センサの製造方法において、前記被覆分子として高分子を用い、前記カーボンナノチューブの表面に高分子層を形成してもよい。こうすれば、絶縁層の被覆性を向上させることができる。よって、カーボンナノチューブの表面をさらに安定的に絶縁することができる。

15 本発明の光センサの製造方法において、前記被覆分子としてタンパク質を分散させた前記分散液を液体表面に展開することにより前記タンパク質を変性させ、変性した前記タンパク質を前記カーボンナノチューブの側面に巻回させてもよい。

本発明に係る製造方法によれば、簡便な方法によりカーボンナノチューブの表面に高分子を巻回させることができる。このため、カーボンナノチューブの表面を簡便な方法で被覆することができる。よって、カーボンナノチューブ表面の絶縁性をさらに確実とすることができる。

20 本発明において、前記高分子はポリペプチドとすることができる。ポリペプチドを用いることにより、その骨格鎖をカーボンナノチューブに安定的に被覆することができる。また、本発明において、前記ポリペプチドは変性タンパク質とすることができる。

25 また本発明の光センサの製造方法において、前記高分子としてタンパク質を用い、前記分散液を液体表面に展開することにより前記タンパク質を変性させ、変性した前記タンパク質を前記カーボンナノチューブの側面に巻回させることができる。

変性タンパク質は、未変性タンパク質と異なり、一般に疎水部が露出しが

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

6

ちになる。このため、カーボンナノチューブ側面への巻回がより一層容易、  
確実になる。また、タンパク質の分散液を液体表面に展開することにより、  
分散液と液体との界面張力によってタンパク質を効率よく変性させ、疎水部  
を露出させることができる。なお本発明においてタンパク質の「変性」とは、  
5 当該タンパク質分子の立体構造の崩壊と機能の失活、または当該タンパク質  
分子を構成する一次構造すなわちアミノ酸配列の切断以外のコンフォメーシ  
ョン変化のことをいい、コンフォメーション変化の程度に特に制限はない。

本発明において、前記ポリペプチドは膜タンパク質とすることができる。  
膜タンパク質は多くの場合疎水性の高い領域を有しているため、これを用い  
10 ることにより、カーボンナノチューブ側面に効率よく吸着し、安定的に巻回  
させることができる。

以上説明したように本発明の光センサは、基板と、基板上に形成されたソ  
ース電極およびドレイン電極と、ソース電極およびドレイン電極を電氣的に  
接続するカーボンナノチューブと、カーボンナノチューブの上部に設けられ  
15 た、受光により分極が発生する層と、を備える。このため、受光により分極  
が発生する層での分極による小さな信号がトリガーとなって、ソース・ドレ  
イン電極間の電流値の変化という大きな電氣的信号が得られ、この電流値の  
変化を検知することによって高い精度・感度で光の検出が可能な光センサお  
よびその駆動方法が実現される。

20 また、本発明によれば、高精度・感度で小型、かつ画素数の多い光センサ  
を安定的に製造することができる光センサの製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、カーボンナノチューブに電圧を印加し、受光に  
より分極が発生する層の受光によって引き起こされるカーボンナノチューブ  
中の電流値の変化を検出し、この電流値の変化から光強度を検出するため、  
25 比較的小さな分極信号から、比較的大きな電流値変化が得られ、光強度を高  
い精度・感度で測定することができる光強度検出方法が実現される。

図面の簡単な説明



WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

7

図 1 バクテリオロドプシンへの光照射とその電氣的応答を示す図である。

図 2 実施の形態に係る光センサの一例を示す断面図である。

図 3 実施の形態に係る光センサの一例を示す概略図である。

5 図 4 実施の形態に係る光センサの製造工程を模式的に示す断面図である。

図 5 実施の形態に係る光センサの構造の一部を模式的に示す斜視図である。

図 6 カーボンナノチューブの配向膜の作製方法を示す図である。

10 図 7 カーボンナノチューブを用いたソース電極およびドレイン電極の接続方法について模式的に示す上面図である。

図 8 カーボンナノチューブを用いたソース電極およびドレイン電極の接続方法について模式的に示す断面図である。

15 図 9 タンパク質単分子膜の作製方法および積層方法を示す断面図である。

図 10 変性タンパク質単分子膜の作製方法および積層方法を示す断面図である。

図 11 実施の形態に係る画像認識素子の一例を示す断面図である。

20 図 12 バクテリオロドプシンへの光照射による電気分極特性を示す図である。

図 13 実施の形態に係る画像認識素子の出力画像を模式的に示す図である。

図 14 紫膜のLB膜の $\Pi$ -Aプロットを示す図である。

25 図 15 ソース電極およびドレイン電極のカーボンナノチューブを用いた接続方法について模式的に示す断面図である。

図 16 実施の形態に係る電極の構成の一例を示す図である。

図 17 紫膜を支持体としたカーボンナノチューブの配向膜のAFM像を示す図である。

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

8

図 1 8 支持体を用いずに作製したカーボンナノチューブの配向膜の A F M 像を示す図である。

図 1 9 実施例に係るカーボンナノチューブ構造体の製造方法を示す図である。

5 図 2 0 実施例に係るカーボンナノチューブ構造体の T E M 像を示す図である。

図 2 1 実施の形態に係る光センサの一例を示す断面図である。

図 2 2 実施の形態に係る光センサの製造工程を模式的に示す断面図である。

10 図 2 3 カーボンナノチューブを用いたソース電極およびドレイン電極の接続方法について模式的に示す上面図である。

図 2 4 カーボンナノチューブを用いたソース電極およびドレイン電極の接続方法について模式的に示す断面図である。

15 図 2 5 カーボンナノチューブを用いたソース電極およびドレイン電極の接続方法について模式的に示す断面図である。

図 2 6 実施の形態に係る画像認識素子の一例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明に係る光センサの好ましい実施形態について説明する。図 2 は、本発明に係る光センサの構成の一例を示す図である。図 2 において、基板 3 と、基板 3 の上に設けられたソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b と、これらの間を接続するカーボンナノチューブ 7 と、カーボンナノチューブ 7 上に形成された絶縁層 1 1 と、絶縁層 1 1 上に形成された受光により分極が発生する層 1 3 とを含む。

25 受光により分極が発生する層 1 3 には、受光によって分極する分子（以下適宜感光性分子と呼ぶ）が存在し、受光によって感光性分子が分極し、誘起電荷が生じる。この誘起電荷によりカーボンナノチューブ 7 のコンダクタンスが変化するため、ソース電極 5 a とドレイン電極 5 b との間を流れる電流

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

9

値が変化する。

図 3 は、カーボンナノチューブ 7 のコンダクタンスが変化する様子を模式的に示した図である。図 3 において、感光性分子の光電分極によって生じる電荷は、カーボンナノチューブ 7 の  $\pi$  電子場を変化させるため、カーボンナノチューブ 7 のコンダクタンスが変化する と推定される。このカーボンナノチューブのコンダクタンス変化により、カーボンナノチューブ 7 を流れる電流値が変化する。図 2 の光センサでは、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の接続に、カーボンナノチューブ 7 を用い、カーボンナノチューブ 7 の上部に受光により分極が発生する層 1 3 を有するので、カーボンナノチューブ 7 を介してソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の間を流れる電流値が変化する。

この電流値の変化を検知することにより、感光性分子の光電分極による小さな信号を、ナノアンペア ( $10^{-9}$  A) 程度の電流値変化として検出することができる。したがって、光信号を電気信号に変換する高感度な光センサとすることができる。

本発明の光センサにおいて、ソース電極およびドレイン電極が、前記基板表面に二次元的に配列された構成とすることができる。たとえば、ソース電極およびドレイン電極を、図 5 に示すように配列することができる。

また、図 1 6 は、ソース電極およびドレイン電極の配置の他の例を示す図である。図 1 6 の配置は、第 1 の電極 1 0 1 と、第 1 の電極 1 0 1 と離間して第 1 の電極 1 0 1 の周辺を囲むように設けられた第 2 の電極 1 0 2 と、を備えている。第 1 の電極 1 0 1 および第 2 の電極 1 0 2 のうち、いずれか一方をソース電極とし、他方をドレイン電極とする。このような電極配置とすれば、ソース電極およびドレイン電極をカーボンナノチューブで接続することが、比較的容易になり、生産性が良好となる。

本発明の光センサにおいて、図 2 の光センサのように、カーボンナノチューブと、受光により分極が発生する層との間に、絶縁層を備えることとしてもよい。こうすることにより、カーボンナノチューブと、受光により分極が

発生する層との間に電流がリークすることを防止できる。

たとえば、絶縁層がタンパク質を主として含むことができる。こうすることにより、絶縁層を薄膜化することができるため、受光により分極が発生する層で生じた分極が、カーボンナノチューブのコンダクタンス変化を効果的に導くことができる。

また、絶縁層は、変性タンパク質を主として含んでもよい。たとえば、絶縁層が変性バクテリオロドプシンを含む構成とすることができる。

本発明の光センサにおいて、受光により分極が発生する層が、受光により分極する分子を主として含む構成とすることができる。たとえば、本発明の光センサにおいて、受光により分極が発生する層が、受光により分極する分子の配向膜を含む構成とすることができる。こうすることにより、光信号を効率的に集約することができるため光センサの精度、感度を向上させることができる。また、光信号を微小な面積ごとに検出することが可能となり、光センサを小型化することができる。

本発明の光センサにおいて、受光により分極が発生する層は、配向したバクテリオロドプシンを含む層とすることもできる。バクテリオロドプシンは感光性分子であり、かつタンパク質の中では構造安定性が高く、光信号に対して精度よく分極を生じる。したがって、光センサの精度、感度をより一層向上させることができる。また、光センサの耐久性を向上させることができる。配向したバクテリオロドプシンを含む層の具体例としては、配向した紫膜を例示することができる。

図3は、紫膜を用いた光センサの概略構成図である。受光により分極が発生する層13は紫膜からなり、感光性分子であるバクテリオロドプシン41および脂質二重膜により構成されている。なお、本明細書においては、このように感光性分子と他の成分とが含まれる場合も含め、タンパク質単分子膜51、受光により分極が発生する層13を適宜図2のように模式的に表すこととする。

また、前記受光により分極が発生する層は、配向したバクテリオロドプシ

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

11

ンを含む層が複数積層された層とすることができる。こうすることにより、光センサの感度を向上させることができる。

感光性分子として、たとえば、光電変換機能を有する合成高分子や、生体由来物質を用いることができる。生体由来物質として、たとえば、クロロフィル a などのポルフィリン環を有する分子などを用いることもできる。

本発明の光センサにおいて、カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) および多層カーボンナノチューブ (MWCNT) のいずれを用いてもよい。このうち金属的性質の SWCNT は、周囲の電子環境によりコンダクタンスが変化しやすい性質を有するため、ソース電極およびドレイン電極を電氣的に接続する配線部材として好適に用いることができる。

以下、本発明に係る光センサおよびその製造方法を実施形態により詳細に説明する。

#### (第 1 の実施形態)

本実施形態に係る光センサを、図 2、図 3 に示す。基板 3 上に、カーボンナノチューブ 7 により接続されたソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b が設けられており、カーボンナノチューブ 7 により接続されたソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の表面に絶縁層 1 1 が形成されている。カーボンナノチューブ 7 は SWCNT である。絶縁層 1 1 上に、受光により分極が発生する層 1 3 として、タンパク質単分子膜 5 1 が設けられている。受光により分極が発生する層 1 3 の上部には、これを保護するための保護層 1 5 が設けられており、この保護層 1 5 上部に、透明導電層 1 7 および透明基板 1 9 がこの順で設けられている。図 2 においては、透明導電層 1 7 が接地されているが、オフセット電圧を透明導電層 1 7 に印加してもよい。この場合、たとえば基板 3 を接地することができる。

本実施形態に係る光センサは以下のように動作する。すなわち、

(I) ソース電極 5 a とドレイン電極 5 b との間に電流を流す。

(I I) 受光により分極が発生する層 1 3 に含まれる感光性分子が、受光

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

12

により分極する。

(I I I) 上記分極をトリガー信号として、ソース電極 5 a とドレイン電極 5 b との間を接続するカーボンナノチューブ 7 のコンダクタンスが変化する。このコンダクタンス変化により、ソース電極 5 a とドレイン電極 5 b と  
5 の間に流れる電流値が変化する。

(I V) ソース電極 5 a とドレイン電極 5 b との間に流れる電流値の変化を測定することにより、光強度を検出する。

あるいは、第 2 の実施形態で後述するように、上記 (I) のステップに代え、ソース電極 5 a とドレイン電極 5 b との間に電圧を印加しつつ電流は流  
10 さないものとし、(I I) のステップでのトリガー信号をスイッチとしてソース電極 5 a とドレイン電極 5 b との間に電流が流れるようにすることもできる。すなわち、光を受光していない状態では電流が流れないものとし、受光したときに電流がオンとなる動作とすることもできる。この電流値を測定することにより、光強度が検出される。

15 以上のように本実施形態の光センサにおいては、感光性分子の光誘起電荷は、そのまま検出信号として取り出されるのではなく、ソース・ドレイン間電流を変化させるトリガー信号として利用される。すなわち、感光性分子の光誘起電荷は、ソース・ドレイン間に配置されたカーボンナノチューブのコンダクタンス変化のトリガー信号として用いられ、このトリガー信号により  
20 変化するソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b 間の電流値が検出されるように構成されている。

本実施形態の光センサに用いるカーボンナノチューブ 7 を、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) とした場合、周囲の電子状態に応じてコンダクタンスが顕著に変化する。したがって、本実施形態の光センサにおいて、S  
25 WCNT によってソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を接続することにより、感光性分子の光電分極による信号を、ナノアンペア ( $10^{-9}$  A) 程度の電流変化として検出することが可能となる。これにより、感光性分子の光電分極を直接検出する場合に比べて、光センサの感度を向上させることがで

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

13

きる。

なお、本実施形態の光センサにおいて、光センサに照射される光強度の増加に応じて、バクテリオロドプシンの分極の速度（遅延時間の逆数）が単調増加することが実験的に確かめられている。また、照射される光強度が大きいほど、バクテリオロドプシンの分極によりカーボンナノチューブを介して  
5 流れるドレイン電流が増加する。

また、カーボンナノチューブ 7 として多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を用いることもできる。たとえば、半導体の MWCNT を用いる場合、受光により感光性分子が分極した際にソース電極 5 a およびドレイン電極 5  
10 b が通電すると推定される。また、基板およびソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を半導体により構成することができる。

次に、図 2 に示す光センサの作製方法を説明する。本実施形態の光センサは、以下の工程により作製される。

- (i) 基板 3 にソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を形成する工程、
- 15 (i i) カーボンナノチューブ 7 によりソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を接続する工程、
- (i i i) カーボンナノチューブ 7 上に絶縁層 1 1 を形成する工程、
- (i v) 絶縁層 1 1 上に、受光により分極が発生する層 1 3 を形成する工程、
- 20 (v) 基板 3 と透明基板 1 9 との接合により積層体を形成する工程。

以下、これらの各工程について図 4 に示す断面図を用いて説明する。

- (i) 基板 3 にソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を形成する工程
- 図 4 (a) に示すように、基板 3 の一方の表面に、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b となる電極対を形成する。ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を基板 3 の表面に二次元的に配置する場合、たとえば図 5 に示す構成とすることができる。基板 3 として、たとえば、シリコン、SiC、MgO、石英等の絶縁体材料あるいは半導体材料を用いることができる。

基板 3 の表面に、フォトリソグラフィおよびドライエッチングまたはウ

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

14

エツトエッチング等によってマスクを作製する。ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b は、マスクの設けられた基板 3 上に、金属の薄板を接着する方法、基板 3 上に金属を蒸着する方法や、スパッタ法等により形成される。ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を構成する金属として、たとえば T i、  
5 C r などの炭化物を形成しうる金属、A u、P t、C u などの低抵抗金属や、これらの合金、たとえば A u - C r 合金、などを用いることができる。特に、炭化物を形成しうる金属を用いることにより、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b とカーボンナノチューブ 7 との接触抵抗を低下させることができるため、好ましい。また、A u は貴金属であり、比電気抵抗も低いため、好  
10 ましい。

また、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b に A u、P t などの貴金属や炭素との親和性が低い金属を用いる場合、カーボンナノチューブ 7 との接触抵抗を低下させるために、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の表面に、T i や C r などの炭化物を形成しうる金属を含む接着層が設けられていることが好ましい。このような電極として、たとえば、A u 上に T i 層が形成された電極を用いることができる。こうすることにより、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b とカーボンナノチューブ 7 との接触抵抗を低下させることが可能である。接着層を形成する方法は、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の表面に、炭化物を形成しうる金属を蒸着する方法があげられ  
15 る。  
20

ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の厚さは、たとえば 0.5 nm 以上 100 nm 以下とすることができる。ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b のソース電極とドレイン電極との間隔は、カーボンナノチューブ 7 の長さに応じて適宜設計される。たとえば、50 nm 以上 10  $\mu$ m 以下とする。

25 なお、基板 3 の表面に設けられた各ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b は、第 5 の実施形態にて後述するように、基板 3 の裏面側などから配線を介して電流検出手段に接続することができる。こうすることにより、各ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の間を流れるそれぞれの電流値を検出す



WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

15

ることができる。

(i 1) カーボンナノチューブ7によりソース電極5 aおよびドレイン電極5 bを接続する工程

図4 (a)において、基板の表面に形成されたソース電極5 aおよびドレイン電極5 bは、図4 (b)に示すように、カーボンナノチューブ7によって電気的に接続される。カーボンナノチューブ7は、たとえば長さ50 nm以上10  $\mu$ m以下のものを用いることができる。また、SWCNTまたはMWCNTを用いることができる。

ソース電極5 aとドレイン電極5 bとの間をカーボンナノチューブ7によって接続する方法として、たとえば、カーボンナノチューブ配向膜を基板3の表面に付着させる方法、AFM (原子間力顕微鏡) の探針などを用いてカーボンナノチューブ7を移動させる方法、ソース電極5 aおよびドレイン電極5 bの側面から基板3に水平方向に成長させる方法、が挙げられる。本実施形態および第2の実施形態においては、カーボンナノチューブの配向膜を基板3の表面に付着させる方法について説明する。他の方法については、第3の実施形態、第4の実施形態において後述する。

ソース電極5 aおよびドレイン電極5 bをカーボンナノチューブ7によって接続する工程は、カーボンナノチューブ7の配向膜を作製する工程と、カーボンナノチューブ7の配向膜をソース電極5 aおよびドレイン電極5 bの設けられた基板表面に付着させる工程と、を含む。また、その後、ソース電極5 a、ドレイン電極5 b、およびソース電極5 aとドレイン電極5 bとの間の領域以外に付着したカーボンナノチューブ7を選択的に除去する工程を実施する。

カーボンナノチューブ7の配向膜は、以下のようにして作製することができる。まず、カーボンナノチューブ7およびタンパク質を分散媒に分散させる。分散媒として、有機溶媒の水溶液等を用いることができ、たとえば33 v/v% DMF (ジメチルフォルムアミド) 水溶液を用いることができる。タンパク質は、カーボンナノチューブ7を配向させた状態に保つ支持体とな

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

16

る。このような支持体として、たとえば、紫膜または紫膜に含まれるバクテ  
リオロドプシンを用いる。紫膜は、ハロバクテリウム・サリナルム (*Halobacterium salinarum*) などの好塩菌から分離すること  
ができる。紫膜の分離には、たとえば、Methods in Enzy  
5 m o l o g y, 31, A, p p. 667-678 (1974) に記載の方法  
を用いることができる。支持体の分散液に、過剰量のカーボンナノチューブ  
7を加え、超音波分散機などを用いて分散させる。分散液中に残存するカー  
ボンナノチューブ7の凝集物を除去する。

上記により得られたカーボンナノチューブ7および支持体の分散液を、図  
10 6に示すように、水槽に張った下層液の液面上に、シリンジなどを用いて静  
かに展開する。こうすることにより、カーボンナノチューブ7の単分子膜が  
得られる。本実施形態では、水槽としてラングミュアトラフ61を用いてお  
り、下層液としてHClでpH3.5に調製した純水を用いている。

次に、カーボンナノチューブ7の単分子膜を静置し、タンパク質を下層液  
15 の界面張力によって界面変性させる。たとえば支持体として紫膜を用いる場  
合、紫膜中のバクテリオロドプシンが界面変性するまで、室温で5時間以上  
静置することが好ましい。こうすることにより、変性したタンパク質の凝集  
物が、カーボンナノチューブ7の支持体となり、カーボンナノチューブ7が  
配向された状態を維持できるようになる。カーボンナノチューブ7が略平行  
20 に配列された単分子膜は、しきり板としてラングミュアトラフの可動式バリ  
ア63を用いて圧縮して得られる。たとえば支持体として紫膜を用いる場合、  
表面圧力が15 mN/mになるまで圧縮速度20 cm<sup>2</sup>/minで圧縮する  
ことが好ましい。カーボンナノチューブ7の配向は、AFMなどを用いて確  
認される。図6は、カーボンナノチューブ7の配向膜のAFM写真であり、  
25 白抜きの円内が各カーボンナノチューブ7を示している。

また、図17は、紫膜を支持体として作製したカーボンナノチューブの配  
向膜のAFM像を示す図である。一方、図18は支持体を用いずにカーボン  
ナノチューブの配向膜を同様に作製した場合のAFM像を示す図である。図

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

17

17 および図18において、AFM観察には、生体分子可視化・計測装置B  
MVM-X1 (Digital Instruments社製NanoScope IIIaを改造) を用いた。シリコン単結晶(NCH)をプローブと  
して用い、測定モードはタッピングAFMとした。また、測定範囲は、4  $\mu$   
5 m $\times$ 4  $\mu$ m (Z 10 nm)とした。

図17および図18より、紫膜を支持体として用いた場合、カーボンナノ  
チューブの表面に支持体成分が付着していることがわかる。そして、図17  
に示すように支持を用いることにより、カーボンナノチューブの配向性が向  
上し、カーボンナノチューブは略平行に配列していることが確認された。図  
10 18のように、カーボンナノチューブのみを用いた場合、ある程度は配向す  
るものの、成膜時に配向性が低下した。これに対し、図17の場合、カーボ  
ンナノチューブの配向状態が変性バクテリオロドプシンを主として含む支持  
体によって保持されるため、成膜後も高い配向性を維持することができた。  
なお、図6、図17、図18において、カーボンナノチューブとして、CN  
15 I社製単層カーボンナノチューブ (Open end type、直径約1  
nm、精製純度約93%) を用いた。

こうして得られたカーボンナノチューブ7の配向膜を、(i)の工程で得ら  
れた電極表面に、水平付着法により付着させる。水平付着法とは、基板表面  
が水面上の配向膜に水平になるよう、基板を液面に接触させ、引き上げるこ  
20 とによって、水面上の配向膜を基板の表面に付着させる方法である。

以上により、ソース電極5aおよびドレイン電極5bの設けられた基板3  
の表面に、カーボンナノチューブ7の配向膜が作製される。

以降の工程を、図7の上面図および図8の断面図を用いて説明する。なお、  
図7(a)～図7(f)の各工程は、図8(a)～図8(f)の各工程に対  
25 応している。

まず、図7(a)および図8(a)に示すように、基板3の表面にソース  
電極5aおよびドレイン電極5bを形成する。次いで、図7(b)および図  
8(b)に示すように、ソース電極5aおよびドレイン電極5b上にカーボ

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

18

ンナノチューブ 7 の配向膜を吸着させる。次いで、図 7 (c) および図 8 (c) のように、カーボンナノチューブ配向膜の表面に、プラズマ CVD 法などを用いて、絶縁膜 2 1 を形成する。絶縁膜 2 1 として、たとえば  $\text{SiO}_2$  などを用いることができる。また、絶縁膜 2 1 の膜厚は、たとえば 1 nm 以上 1  $\mu$  m 以下とすることができる。

次に、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の上部、および電極間に吸着したカーボンナノチューブ 7 のみを残し、不要な部分に吸着したカーボンナノチューブ 7 を除去するため、図 7 (d) および図 8 (d) に示すように、レジスト膜 2 5 を形成する。次に、図 7 (e) および図 8 (e) のように、ドライエッチングやウエットエッチングなどの方法により、レジスト膜 2 5 の施されていない部分の絶縁膜 2 1 およびカーボンナノチューブ 7 を除去する。そして、絶縁膜 2 1 を溶解せずレジスト膜 2 5 を溶解する溶液を用いてレジスト膜 2 5 を除去する。

以上により、図 7 (f) および図 8 (f) のように、ソース電極 5 a とドレイン電極 5 b との間にカーボンナノチューブ 7 を設け、不要な部分のカーボンナノチューブ 7 は除去された基板 3 が得られる。

本実施形態では、上述のように、カーボンナノチューブ 7 上部に絶縁膜 2 1 が設けられているため、これを除去せずに (i i i) の工程に進むことができ、絶縁体以外のマスクを施した場合に比べ、製法を簡略化することができる。

なお、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の表面に、炭化物を形成しうる金属が含まれる場合、図 7 (b) および図 8 (b) 以降の工程で、適宜アニーリング、たとえば真空下で 1 0 0 0 °C 以上に加熱する方法、を行うことにより、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b とカーボンナノチューブ 7 との界面に炭化物が形成され、電氣的接触を高めることができる。

また、絶縁膜 2 1 を除去した後、基板 3 の表面に電極上部のみを開口部とするマスクを施し、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b それぞれの上部に、さらに電極となる金属層を形成することもできる。金属層の形成は、金

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

19

属蒸着法やスパッタリング法など、(i)と同様にして行うことができる。こうすることにより、ソース電極5aおよびドレイン電極5bを接続するカーボンナノチューブ7が、上下の金属層で挟まれた構成となるため、電氣的接触をより良好なものとするすることができる。

- 5 以上のように、本実施形態においては、カーボンナノチューブ7の配向した単分子膜を用いることにより、簡便に効率よくソース電極5aおよびドレイン電極5bを接続することができる。そして、図5に示すように、一組のソース電極5aおよびドレイン電極5bを画素9として、各画素9の間を流れる電流の検出が可能である。したがって、画素9を微小化することができる。
- 10 る。たとえば、1億画素/cm<sup>2</sup>とすることが可能となる。

(iii) カーボンナノチューブ7上に絶縁層11を形成する工程

図4(c)に示すように、(iii)の工程でソース電極5aおよびドレイン電極5b上に形成されたカーボンナノチューブ7の表面に絶縁層11を形成する。

- 15 絶縁層11を形成する方法として、たとえば、ポリイミド等のポリマーをカーボンナノチューブ7の設けられた基板3の表面にスピコートする方法がある。

また、たとえば、ポリイミドなどのポリマーを単分子膜の累積膜として形成する方法がある。

- 20 あるいは、変性タンパク質からなる膜を形成し、これを水平付着法などにより表面にソース電極5a、ドレイン電極5b、およびカーボンナノチューブ7が設けられた基板3の表面に付着させ、絶縁層11として用いることもできる。変性タンパク質からなる膜として、たとえばバクテリオロドプシンの変性膜がある。また、バクテリオロドプシンを含む紫膜を用いることもできる。
- 25 紫膜は、(iii)の工程と同様に、ハロバクテリウム・サリナルム (*Halobacterium salinarum*) などの好塩菌から分離することができる。

以下、紫膜を用いた場合を例に、図10を参照して説明する。バクテリオ

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

20

ロドプシン 3 4 1 を含む紫膜を、分散媒 3 4 2 に分散させ、タンパク質展開液 3 5 0 を調製する。下層液 3 6 0 を張った水槽の液面上に、シリンジ 3 6 2 などを用いて静かに展開する。本実施形態では、水槽としてラングミュアトラフ 3 6 1 を用いている。また、タンパク質としてバクテリオロドプシン 3 4 1 を用いる場合、分散媒 3 4 2 としてたとえば 3 3 v / v % ジメチルフォルムアミド (DMF) 水溶液を用いることができる。このとき下層液 3 6 0 として、たとえば HCl で pH 3. 5 に調製した純水を用いることができる。

下層液 3 6 0 の上部に得られたタンパク質の単分子膜を所定の時間静置することにより、界面張力によりタンパク質を界面変性させ、変性タンパク質単分子膜 3 5 2 が得られる。バクテリオロドプシン 3 4 1 の場合、室温にて 5 時間以上静置するのがよい。

次に、しきり板としてラングミュアトラフ 3 6 1 の可動式バリア 3 6 3 を用い、下層液 3 6 0 の液面上に形成された単分子膜を、所定の表面圧力となるまで圧縮する。バクテリオロドプシン 3 4 1 の場合は、たとえば表面圧力が 1 5 mN / m になるまで圧縮する。

なお、表面圧力とは 1 次元圧力であり、単位長さ当たりの力で表される。単分子膜は下層液の液面上にシート状に形成されており、側面から圧縮されると、膜の側面方向から 1 次元の力が作用する。このとき、その力を力が加わった単分子膜の側面方向の 1 次元長さで割った値が表面圧力である。

圧縮後、水平付着法により、( i i ) の工程で得られた基板 3 の表面に、変性タンパク質単分子膜 3 5 2 を付着させる。また、水平付着法を繰り返すことにより、変性タンパク質単分子膜 3 5 2 を累積することができる。累積層数を変化させることにより、絶縁層 1 1 の厚さを変化させることができる。たとえば、変性タンパク質単分子膜 3 5 2 の一層の厚さは約 1. 5 nm であるため、絶縁層 1 1 の厚さを 1. 5 nm 単位の所定の厚さとすることができる。

( i v ) 絶縁層 1 1 上に、受光により分極が発生する層 1 3 を形成する工

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

21

程

図4(d)に示すように、(iii)の工程で得られた絶縁層11の表面に、受光により分極が発生する層13を形成する。受光により分極が発生する層13は、受光により分極が発生する分子の単分子膜または積層膜とすることが  
5 ができる。

受光により分極が発生する層13は、たとえばバクテリオロドプシンの配向膜とすることができる。バクテリオロドプシンの配向膜は、受光により安定的に分極を起こすため、好適に用いられる。なかでも、紫膜は、比較的耐久性に優れるバクテリオロドプシンを含んでおり、好ましく用いられる。紫  
10 膜は、(ii)の工程と同様に、ハロバクテリウム・サリナルム (*Halobacterium salinarum*) などの好塩菌から分離することができる。

受光により分極が発生する層13を形成する工程は、受光により分極する分子を含む分散液を、液体表面に展開し、受光により分極する分子の配向膜を作製する工程と、受光により分極する分子の配向膜と、カーボンナノチューブ7とを、直接または絶縁層11を介して付着させる工程と、受光により分極する分子の配向膜を透明基板19の表面に付着させる工程と、を含む。  
15 このうち、受光により分極する分子の配向膜を透明基板19の表面に付着させる工程については、(v)の工程で後述する。

20 以下、紫膜のLangmuir-Blodgett (LB) 膜を作製し、受光により分極が発生する層13を形成する場合を例に、図9の工程断面図を参照して説明する。

まず、タンパク質成分としてバクテリオロドプシン41を含む紫膜を、分散媒42に分散させ、タンパク質展開液50を調製する。得られたタンパク質展開液50を、下層液60を張った水槽の液面上に、シリンジ62などを用いて静かに展開する。本実施形態では水槽としてラングミュアトラフ61を用いている。また、バクテリオロドプシン41を用いる場合、分散媒42としてたとえば33v/v%ジメチルフォルムアミド (DMF) 水溶液を用

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

22

いることができる。このとき、下層液60として、たとえばpH3.5の塩酸水溶液等の酸性溶液を用いることができる。こうすることにより、下層液60の上部にタンパク質単分子膜51が得られる。このとき、タンパク質単分子膜51を形成している分子の配向は、下層液60の界面張力の効果により、ほぼ同一となる。ここで、分散媒42を揮発させるために静置する。感光性分子にタンパク質などを用いた場合には、界面変性が生じないように静置時間を設定する。たとえば、バクテリオロドプシン41を用いる場合、静置時間を10分程度とする。

次に、しきり板としてラングミュアトラフ61の可動式バリア63を用い、  
10 下層液60の液面上に形成されたタンパク質単分子膜51を、所定の表面圧力となるまで圧縮する。バクテリオロドプシン41の場合、たとえば表面圧力が15mN/mになるまで圧縮速度20cm<sup>2</sup>/minで圧縮する。

その後、水平付着法により、絶縁層11の表面に、単分子膜を付着させる。たとえば、バクテリオロドプシンを用いた場合、一層の単分子膜の厚さは約  
15 5nmとなる。

また、水平付着法を繰り返すことにより、絶縁層11の表面に単分子膜を積層することができる。積層する際には、1層積層するごとに、純水によるリンスおよびN<sub>2</sub>ガス雰囲気下での乾燥を施す。積層数を変化させると、受光により分極が発生する層13の厚さを変化させることができるため、光セン  
20 サの感度を調整することができる。

なお、下層液にpH3.5の塩酸水溶液を用いた場合、紫膜のLB膜のΠ-Aプロットは図14のようになる。図14において、C<sub>1</sub>はタンパク質単分子膜51中のバクテリオロドプシンの初期濃度に関する指標であり、  
C<sub>1</sub> = (下層液上のバクテリオロドプシン分子数) × 11.5nm<sup>2</sup>/圧縮前の  
25 気液界面の面積)

なる式で示される。上式において、11.5nm<sup>2</sup>とは、X線回折により得られたバクテリオロドプシン一分子あたりの面積である。

(v) 基板3と透明基板19との接合により積層体を形成する工程



WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

23

上述した工程により得られた基板 3 と透明基板 1 9 とを、図 4 (g) に示すようにそれぞれの基板表面を外側にして当接した状態で固定することにより基板間が接合し、図 2 の光センサが得られる。

なお、図 4 (e) および図 4 (f) に示すように、透明基板 1 9 の一方の表面には透明導電層 1 7 および保護層 1 5 がこの順で設けられている。透明基板 1 9 として、樹脂やガラスなどの透明材料を用いることができる。また、透明導電層 1 7 として、たとえばインジウム錫酸化物 (ITO) などの光透過性導電層を用いることができる。保護層 1 5 としては、たとえばガラス、樹脂、または絶縁層 1 1 と同じ変性タンパク質膜など、透明の絶縁材料を用いることができる。

以上のようにして得られた光センサは、タンパク質分子の受光による分極により、カーボンナノチューブ 7 のコンダクタンスが変化し、ソース電極 5 a とドレイン電極 5 b との間を流れる電流値が変化する。この変化を検知することによって、受光の有無および強度を検出することができる。本実施形態の光センサにおいては、タンパク質分子の受光による分極による信号に比べ、ソース電極 5 a とドレイン電極 5 b との間を流れる電流値が変化は大きく、従来の光センサで必要とされた大型の増幅装置への接続が不要となる。また本実施形態の光センサは、受光により分極が発生する層 1 3 は感光性分子の薄膜であるため、薄型かつ高感度である。そして、カーボンナノチューブ 7 によって接続された一对のソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を画素 9 とするため、単位面積あたりの画素数が高い (図 5)。さらに、本実施形態の光センサは、光信号を電気信号に変換する素子であり、光照射によってソース電極およびドレイン電極間の電流値を変化させることができる。

なお、本実施形態に記載の光センサでは、図 5 に示すように基板表面にソース電極およびドレイン電極を二次元的に形成したが、一列に配置するように形成することもできる。このような一次元の光センサは、たとえば、非接触寸法計測、位置計測、ファクシミリのパターン読み取り、などに用いることができる。

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

24

## (第2の実施形態)

第1の実施形態における、(i i) カーボンナノチューブ7によりソース電極5 aおよびドレイン電極5 bを接続する工程、を以下の方法で行うこともできる。

- 5     まず、図15 (a)、図15 (b) に示すように、第1の実施形態と同様にして、ソース電極5 aおよびドレイン電極5 bの設けられた基板3上に、カーボンナノチューブ7の配向膜を吸着させる。

- 次に、図15 (c) に示すように、ソース電極5 aおよびドレイン電極5 bの上部を開口部とするレジスト膜25を形成する。レジスト膜25の形成は、たとえばフォトリソ法などにより行うことができる。
- 10

- 次いで、図15 (d) に示すように、レジスト膜25の設けられた基板全体に、金属層27を形成する。金属層27は、ソース電極5 aおよびドレイン電極5 bに用いる金属または合金などから適宜選択される。金属層27とソース電極5 aおよびドレイン電極5 bは同じ金属を用いても、異なる金属を用いてもよい。また、金属層の形成は、金属蒸着法やスパッタリング法など、(i) 基板3へのソース電極5 aおよびドレイン電極5 bの作製、と同様にして行うことができる。
- 15

- そして、図15 (e) に示すように、レジスト膜25を、剥離液により除去する。こうすることにより、ソース電極5 aおよびドレイン電極5 bの上部以外、すなわちレジスト膜25の表面に設けられた金属層27が、除去される。
- 20

- 以上の工程により、カーボンナノチューブ7の上部および底部に、ソース電極5 aまたはドレイン電極5 b、および金属層27、がそれぞれ設けられる。こうすることによりカーボンナノチューブ7とそれぞれの電極を構成する金属との接触をより一層良好なものとすることができる。したがって、カーボンナノチューブ7とソース電極5 aおよびドレイン電極5 bとの接触抵抗を低下させ、ソース電極5 aおよびドレイン電極5 bの間を流れる電流値を増大させることができる。
- 25

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

25

### (第3の実施形態)

第1の実施形態における、(i i) カーボンナノチューブ7によりソース電極5 aおよびドレイン電極5 bを接続する工程、を以下の方法で行うこともできる。

- 5      すなわち、ソース電極とドレイン電極とをカーボンナノチューブ7によって接続するさらに別の方法として、カーボンナノチューブ7の分散液をソース電極5 aおよびドレイン電極5 bの設けられた基板3の上に流し、AFMの探針などを用いてカーボンナノチューブ7を所定の位置まで移動させる方法を用いることもできる。

- 10     こうすることにより、カーボンナノチューブ7をソース電極とドレイン電極との間に、より一層精密に配置することができる。

### (第4の実施形態)

第1の実施形態における、(i i) カーボンナノチューブ7によりソース電極5 aおよびドレイン電極5 bを接続する工程、を以下の方法で行うことも  
15     できる。

すなわち、ソース電極とドレイン電極とをカーボンナノチューブによって接続するさらに別の方法として、電極側面に付着させ、触媒金属を成長起点としてカーボンナノチューブを基板に水平方向に成長させ、電極間を接続する方法がある。

- 20     触媒金属は、カーボンナノチューブの成長の触媒となるものであれば特に制限されないが、たとえば、Fe、Co、またはNiのうちの少なくとも1種を含むものが好ましく用いられる。Fe-Ni合金、またはNi-Co合金などの合金を用いてもよい。触媒金属をソース電極5 aおよびドレイン電極5 bの一部に選択的に付着させるためには、蒸着、リソグラフィー、スパ  
25     ッタリングや、触媒金属の溶液を用いたパターニングなどを行うことができる。このとき、蒸着温度や基板材料、触媒金属の堆積方法等を適切に調整することが有効である。また、たとえばリフトオフ法により触媒金属をパターニングすることもできる。

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

26

また、触媒金属を成長起点としてカーボンナノチューブを基板に水平な方向に成長させる方法として、化学気相成長方法（CVD法）による成膜が好ましく用いられる。CVD法としては、プラズマCVD法や熱CVD法等が利用可能である。比較的低温でカーボンナノチューブを成長させることのできるプラズマCVD法が好ましく用いられる。

CVD法により成長を行う際の原料ガスとしては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、またはシクロヘキサンなどの飽和炭化水素；エチレン、アセチレン、プロピレン、ベンゼン、またはトルエンなどの不飽和炭化水素；アセトン、メタノール、エタノール、一酸化炭素、または二酸化炭素などの酸素を含む原料；ベンゾニトリルなどの窒素を含む原料が例示され、これらを単独または二種以上を組み合わせ用いることができる。

原料ガスとともに反応装置内に流すキャリアガスは、たとえば水素またはヘリウムを用いることができるが、その使用は必須ではない。

また、カーボンナノチューブが基板の水平方向に成長した構造を安定的に得るためには、原料ガスの供給方向や成長温度を適切に制御する方法や、磁場あるいは電場を印加した状態でカーボンナノチューブを成長させる方法を適宜に採用することが有効である。

以上の方法により、ソース電極およびドレイン電極間をカーボンナノチューブにより接続することができる。その後、適宜、電極表面に金属板を接着したり、金属を蒸着したりする方法により、カーボンナノチューブ上部にも電極を形成することができる。こうすることにより、カーボンナノチューブとソース電極およびドレイン電極とがより良好に接着されるため、接触抵抗を低下させることができる。

（第5の実施形態）

第1または第2の本実施形態においては、カーボンナノチューブの配向膜を形成し、ソース電極5aおよびドレイン電極5bの間をカーボンナノチューブで接続した。ここで、第1の実施形態で説明したように、図17および

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

27

図 1 8 より、紫膜を支持体として用いた場合、カーボンナノチューブの表面に支持体成分が付着していることがわかった。本発明者がさらに検討を行ったところ、後述する実施例で詳細に説明するように、配向膜を形成する過程において、カーボンナノチューブの表面に支持体成分が巻回されて、均一な厚さの被覆が形成されることが明らかになった。

本実施形態では、こうした被覆カーボンナノチューブを用いて構成した光センサの例を示す。図 2 1 は、本実施形態の光センサの構成を示す図である。図 2 1 の光センサの基本構成は、第 1 の実施形態のセンサ（図 2）と同様である。図 2 1 の光センサにおいて、第 1 の実施形態に記載のナノカーボン製造装置 1 2 5 と同様の構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

図 2 1 の光センサは、第 1 の実施形態に記載の光センサのカーボンナノチューブ 7 に代えて、表面が修飾分子 1 2 9 で被覆されたカーボンナノチューブ 1 0 5 からなるカーボンナノチューブ構造体 1 3 1 を有しており、カーボンナノチューブ 7 と受光により分極が発生する層 1 3 との間に絶縁層 1 1 を有しない点が図 2 の光センサと異なる。

なお、図 2 1 の光センサでは、カーボンナノチューブ 1 0 5 の表面に修飾分子 1 2 9 が巻回して絶縁層を形成している様子を模式的に示しているが、実際には、絶縁層は、カーボンナノチューブ 1 0 5 の表面を均一に被覆している。また、絶縁層はカーボンナノチューブ 1 0 5 の表面を均一に被覆していればよく、カーボンナノチューブ 1 0 5 に巻回している態様には限定されない。

修飾分子 1 2 9 がカーボンナノチューブ 1 0 5 の表面に巻回した構成とすることにより、カーボンナノチューブ 1 0 5 の表面に、巻回層からなる均一な厚みの薄い被覆層を形成することができる。均一な厚みの被覆層が形成されるため、光センサの動作安定性を向上させることができる。よって、光センサの信頼性を向上させることができる。また、薄い被覆層が形成されるため、受光により分極が発生する層 1 3 の分極を、カーボンナノチューブのコンダクタンス変化に正確に変換することができる。

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

28

次に、図 2 1 の光センサの製造方法について説明する。図 2 2 は、図 2 1 の光センサの製造工程を示す断面図である。

図 2 2 に示すように、まず、基板 3 にソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を形成する (図 2 2 (a))。次に、カーボンナノチューブ構造体 1 3 1 によりソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を接続し (図 2 2 (b))、その上に受光により分極が発生する層 1 3 を形成する (図 2 2 (c))。そして、基板 3 と透明基板 1 9 とを接合することにより積層体を形成する (図 2 2 (e))。ここで、透明基板 1 9 の一方の表面には透明導電層 1 7 および保護層 1 5 がこの順で設けられている (図 2 2 (d))。こうして、図 2 1 の光センサが得られる。

以上の各工程のうち、基板 3 へのソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の形成 (図 2 2 (a)) には、第 1 の実施形態に記載の方法を利用することができる。

また、カーボンナノチューブ構造体 1 3 1 によるソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の接続 (図 2 2 (b)) は、カーボンナノチューブ構造体 1 3 1 の配向膜を作製し、得られた配向膜を基板 3 表面に付着させ、不要な部分のカーボンナノチューブ構造体 1 3 1 を除去した後、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b 上の修飾分子 1 2 9 を除去することにより行う。この方法については後述する。

また、カーボンナノチューブ構造体 1 3 1 上への受光により分極が発生する層 1 3 の形成 (図 2 2 (c)) および基板 3 と透明基板 1 9 との接合による積層体の形成 (図 2 2 (e)) には、第 1 の実施形態に記載の方法を用いることができる。

以下、カーボンナノチューブ構造体 1 3 1 によるソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の接続 (図 2 2 (b)) の各工程について詳細に説明する。

まず、カーボンナノチューブ構造体 1 3 1 の配向膜の作製は、第 1 の実施形態に記載の方法 (図 6) を用いて行う。カーボンナノチューブ構造体 1 3 1 において、カーボンナノチューブ 1 0 5 を被覆する絶縁層の膜厚は、たと

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

29

えば0.1nm以上100nm以下とすることができ、10nm以下とすることが好ましい。こうすることにより、絶縁層の厚さを薄くすることができる。このため、受光により分極が発生する層13が分極して生じる誘導電荷によるカーボンナノチューブ105のコンダクタンス変化を大きくすることができ、さらに感度の高い光センサとすることができる。

配向膜の基板3表面への付着は、水平付着法などの方法により行う。

不要部分のカーボンナノチューブ構造体131の除去は、図23および図24に示す工程により行う。なお、図23(a)～図23(e)は各工程の上面図であり、それぞれに対応する断面図が図24(a)～図24(e)である。

図23(b)および図24(b)は、ソース電極5aおよびドレイン電極5bが形成された基板3(図23(a)、図24(a))上にカーボンナノチューブ構造体131の配向膜を吸着させた状態を示す図である。

ソース電極5aおよびドレイン電極5bの上部、および電極間に吸着したカーボンナノチューブ構造体131のみを残し、不要部分に吸着したカーボンナノチューブ構造体131を除去するため、パターニングされたレジスト膜25を形成する(図23(c)、図24(c))。

次に、ドライエッチングやウエットエッチングなどの方法により、上部にレジスト膜25を有しない領域のカーボンナノチューブ構造体131を除去する(図23(d)、図24(d))。そして、修飾分子129やカーボンナノチューブ105を溶解せず、レジスト膜25を溶解する溶液を用いてレジスト膜25を除去する(図23(e)、図24(e))。

こうして不要部分のカーボンナノチューブ構造体131は除去される。

次に、ソース電極5aおよびドレイン電極5b上の修飾分子129の除去は、以下のようにして行う。図25は、電極上の修飾分子129を除去する工程を示す断面図である。

不要なカーボンナノチューブ構造体131を除去した基板3(図25(a))の全面に、プラズマCVD法などを用いて、ソース電極5aおよびドレイン

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

30

電極 5 b の上部が開口したレジスト膜 3 1 を形成する (図 2 5 (b))。こうすると、カーボンナノチューブ構造体 1 3 1 の両末端が露出する。

そして、露出したカーボンナノチューブ構造体 1 3 1 側面の修飾分子 1 2 9 の少なくとも一部を、アッシングなどの方法により除去する (図 2 5 (c))。

- 5 これにより、カーボンナノチューブ 1 0 5 が電極上でのみ被覆を有しない状態となる。アッシングには、酸素プラズマを用いることができる。また、窒素または窒素含有ガスのプラズマを用いることもできる。

その後、カーボンナノチューブ 1 0 5 を溶解せずレジスト膜 3 1 を溶解する溶液を用いてレジスト膜 3 1 を除去する (図 2 5 (d))。

- 10 こうして、電極上の修飾分子 1 2 9 が除去される。電極上の修飾分子 1 2 9 を除去することにより、カーボンナノチューブ 1 0 5 と電極との電氣的接続を向上させることができる。

- なお、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の表面に、炭化物を形成しうる金属が含まれる場合、図 2 3 (b) および図 2 4 (b) 以降の工程で、  
15 適宜アニーリング、たとえば真空下で 1 0 0 0 °C 以上に加熱する方法、を行うことにより、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b とカーボンナノチューブ 1 0 5 との界面に炭化物が形成され、電氣的接触を高めることができる。

- また、第 1 の実施形態と同様に、基板 3 の表面に電極上部のみを開口部とするマスクを施し、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b それぞれの上部  
20 に、さらに電極となる金属層を形成することもできる。こうすることにより、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b を接続するカーボンナノチューブ 1 0 5 が、上下の金属層で挟まれた構成となる。よって、電氣的接触をより一層良好なものとすることができる。

- さらに、基板 3 の表面に電極上部のみを開口部とするマスクを施し、ソー  
25 ス電極 5 a およびドレイン電極 5 b それぞれの上部に薄い絶縁膜を形成してもよい。こうすれば、ソース電極 5 a、ドレイン電極 5 b およびこれらの電極上に露出したカーボンナノチューブ 1 0 5 と受光により分極が発生する層 1 3 とが直接接触しないようにすることができる。また、上述のように、ソ



WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

31

ース電極 5 a およびドレイン電極 5 b それぞれの上部に、さらに電極となる金属層を形成した場合にも、金属層と受光により分極が発生する層 1 3 とが直接接触しないようにすることができる。よって、光センサの精度をより一層向上させることができる。

- 5      以上のように、本実施形態では、カーボンナノチューブ 1 0 5 の側面外周に修飾分子 1 2 9 が巻回されているため、修飾分子 1 2 9 がカーボンナノチューブ構造体 1 3 1 の表面に均一な絶縁膜が形成されている。このため、カーボンナノチューブ 1 0 5 の上部に絶縁膜を形成することなく、カーボンナノチューブ構造体 1 3 1 上に直接受光により分極が発生する層 1 3 を付着させることができる。このため、より簡易な構成の光センサを安定的に供給することができる。
- 10

- また、カーボンナノチューブ 1 0 5 表面の絶縁層、すなわち修飾分子 1 2 9 の層がカーボンナノチューブ 1 0 5 の表面において、たとえば 0 . 1 nm 以上 1 0 0 nm 以下程度の薄膜として均一に形成されている。このため、受
- 15   光により分極が発生する層 1 3 とカーボンナノチューブ 1 0 5 との間を確実に絶縁しつつ、受光により分極が発生する層 1 3 における分極をカーボンナノチューブ 1 0 5 のコンダクタンス変化に正確に変換することができる。また、カーボンナノチューブ 1 0 5 の周囲が修飾分子 1 2 9 によって均一な厚みで被覆されているため、光センサの動作安定性が向上する。また、このよ
- 20   うな修飾分子 1 2 9 の被覆は、周囲の水分がカーボンナノチューブ 1 0 5 の導電性に影響を与えることを抑制する。よって、光センサの精度および感度をより一層向上させることができる。

#### (第 6 の実施形態)

- 本実施形態に係る光センサは、基板表面に、ソース電極およびドレイン電
- 25   極からなる複数の電極対が二次元的に配列した構成を有する。個々のセンサ単位の構造は第 1 の実施形態と同様である。本実施形態の光センサは、画像認識素子や、テレビカメラの画像センサなどに好適に応用することができる。以下、本実施形態に係る光センサを画像認識素子として用いた例について説

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

32

明する。

本実施形態に係る画像認識素子100を図11に示す。第1の実施形態と同様にして、図11の画像認識素子100を作製する。図11において、基板3にはたとえば単結晶シリコンを用いる。受光により分極が発生する層1  
5 3に、紫膜を用いる。こうすることにより、バクテリオロドプシン41と脂質とを含むタンパク質単分子膜51が得られるため、これを積層して受光により分極が発生する層13とする。また、絶縁層11には、紫膜を用いる。

バクテリオロドプシン41に光を照射すると、電気分極が生じ、この電気分極特性は、図12に示すようになる。つまり、時刻 $t_1$ において光が照射されると電気分極が起こり、時間の経過とともにこの分極は徐々に減衰する。  
10 そして、時刻 $t_2$ において光の照射を中止すると、光照射時と逆極性の電気分極が起こり、時間の経過とともに分極は徐々に減衰する。

本実施形態の画像認識素子100では、それぞれの画素9のソース電極5aおよびドレイン電極5bを流れる電流値を、電流検出手段23により検出  
15 する。したがって、解像度が高く、高感度である。

また、本実施形態の画像認識素子100を用いて移動物体の輪郭を検出する場合、従来の画像認識素子に比べ、より精密に輪郭を認識することが可能となる。

従来の画像中の移動物体の輪郭抽出は、CCD等の入力デバイスによって  
20 取得された画像の連続したフレーム画像間のデータ差分をとることによって得られる差分画像を用いる。この方法を、以下データ差分法とよぶ。データ差分法は、2つの連続したフレーム画像の違いが、一般的に画像中の移動物体の輪郭に相当する部分に起因していることを利用している。

したがって、データ差分法で抽出された移動物体の輪郭データは移動物体  
25 の背景画像データに依存する。すなわち、移動物体の光強度が一定であるとしても、移動物体周辺の背景の光強度が変化すれば、差分値である輪郭データが一定とならなくなる。このため、背景画像の光強度が変化する条件では、精度よく輪郭を検出することが困難であった。

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

33

これに対し、本実施形態に係る画像認識素子 100 では、以下に述べるように、データ差分をとることなく、移動物体の輪郭を抽出することができる。

図 13 は、移動物体を含む動画像を図 11 の画像認識素子 100 に照射した場合に、画像認識素子によって得られる出力画像を示している。

5 図 13 (a) において、111 は時刻  $t = T_1$  における入力画像を、112 は  $t = T_1$  における入力画像に対する出力画像を、113 は  $t = T_1$  における入力画像に対する出力画像の直線 AB 上の出力電流値を、それぞれ示している。なお、入力画像とは光情報をさし、 $t = T_1$  において、移動物体の光が画像認識素子 100 に最初に照射されたとする。

10 また、図 13 (b) において、121 は  $t = T_2$  における入力画像を、122 は  $t = T_2$  における入力画像に対する出力画像を、123 は  $t = T_2$  における入力画像に対する出力画像の直線 AB 上の出力電流値を、それぞれ示している。

$t = T_1$  においては、画像認識素子 100 の受光により分極が発生する層 13 の電気分極特性 (図 12) によって、移動物体の光が照射された部分に対応する画素 9 に移動物体の光強度に応じた所定値 (図 13 (a) においては +8) の誘導電流が発生する。

次に、 $t = T_2$  では、移動物体の光が新たに照射された部分に対応する画素 9 には、所定値 (図 13 (b) においては +8) の誘導電流が発生する。一方、移動物体の光が時刻  $t = T_1$  から引き続いて照射されている部分に対応する画素 9 への誘導電流は、画像認識素子 100 の受光により分極が発生する層 13 の電気分極特性によって、所定値へと低下する (図 13 (b) においては +8 から +5)。そして、 $t = T_1$  では移動物体の光が照射されていたが、 $t = T_2$  では移動物体の光が照射されなくなった部分に対応する画素 9 への誘導電流は、受光により分極が発生する層 13 の電気分極特性によって、移動物体の光強度に応じた逆極性の所定値 (図 13 (b) においては -5) へと変化する。

したがって、移動物体の光が新たに照射された部分、すなわち移動物体の

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

34

移動方向に向かって前方側の輪郭に対応する誘導電流値は、移動物体の光強度に応じた所定の一定値（図 13（a）、図 13（b）においては+8）となる。また、移動物体の光が照射されなくなった部分、すなわち、移動物体の移動方向に向かって後方側の輪郭に対応する誘導電流値は、移動物体の光強度  
5 度に応じた所定の一定値（図 13（b）においては-5）となる。このように、画像認識素子 100 を用いて移動物体を検出した場合には、背景の輝度が一定であるならば、その輪郭の誘導電流値は一定となる。さらに、移動物体の光が照射され続けた部分、及び照射されなくなった部分に対応する誘導電流値は、時間の経過とともに 0 となる。

10 以上のように、本実施形態の画像認識素子 100 によって抽出された移動物体の輪郭内画像は実画像である。このため、入力される動画像の背景が、模様等の形成された複雑な画像であっても、動画像中の移動物体の輪郭のみを抽出することができ、背景画像に依存しない。また、移動物体の輪郭を追  
求することにより、物体の移動方向も抽出することができる。

15 また、本実施形態の画像認識素子 100 は、画素 9 が微小であるため、単位面積あたりの画素数を 1 億個程度まで増加させることができる。したがって、移動物体の輪郭をより精密に抽出することができる。

さらに、本実施形態の画像認識素子 100 を構成する画素 9 は、バクテリ  
オロドプシン 41 の分極によってカーボンナノチューブ 7 のコンダクタンス  
20 が変化し、ソース電極 5 a およびドレイン電極 5 b の間を流れる電流値が変化するため、電流値の変化が比較的大きく、移動物体の輪郭を感度よく検出  
することができる。

#### （第 7 の実施形態）

本実施形態は、第 5 の実施形態に記載の光センサを用いた画像認識素子に  
25 関する。図 26 は、画像認識素子 29 を示す図である。画像認識素子 29 に  
おいて、第 1 の実施形態に記載の画像認識素子 100 と同様の構成要素には  
同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

画像認識素子 29 は、ソース電極 5 a とドレイン電極 5 b とがカーボンナ

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

35

ノチューブ構造体 131 によって接続されている。カーボンナノチューブ構造体 131 において、カーボンナノチューブ 105 の周囲に修飾分子 129 が一様に被覆している。カーボンナノチューブ構造体 131 の周囲に修飾分子 129 の薄い絶縁層が形成されている。このため、受光により分極が発生する層 13 とカーボンナノチューブ 105 との間に絶縁層 11 を設けることなく、タンパク質単分子膜 51 において精度よく安定的に分極を生じさせることができる。受光により分極が発生する層 13 には、たとえば紫膜を用いることができる。

10      なお、画像認識素子 29 の作製には、第 5 および第 6 の実施形態に記載の方法を利用することができる。

以上、本発明を実施の形態に基づいて説明した。実施の形態は例示であり、それらの各構成要素や各製造工程の組合せにいろいろな変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

15      (実施例)

本実施例では、カーボンナノチューブの表面に変性バクテリオロドプシンの絶縁層が被覆されたカーボンナノチューブ構造体を作成した例を示す。図 19 は、このようなカーボンナノチューブ構造体 117 の製造方法を示す図である。

20      まず、バクテリオロドプシン 102 を含む紫膜を分散媒に分散させた（図 19 (a)）。バクテリオロドプシン 102 として、たとえば、紫膜または紫膜に含まれるバクテリオロドプシン 102 を用いることができるが、本実施例では紫膜を用いた。紫膜は、ハロバクテリウム・サリナルム (*Halobacterium salinarum*) などの好塩菌から分離することができる。紫膜の分離には、Methods in Enzymology, 31, A, pp. 667-678 (1974) に記載の方法を用いた。また、分散媒 103 として、33 v/v % DMF (ジメチルフォルムアミド) 水溶液を用いた。なお、分散媒 103 としては、33 v/v % DMF (ジメチル

25

フォルムアミド) 水溶液に限らず、有機溶媒の水溶液等を用いることができる。

5      バクテリオロドプシン 102 の分散液に過剰量のカーボンナノチューブ 105 を加え、超音波分散器を用いて 1 時間以上分散化处理を行った (図 19 (b))。分散後、残存するカーボンナノチューブ 105 の凝集物を除去した。カーボンナノチューブとして、MTR Ltd. 社製多層カーボンナノチューブ (Closed end type、直径数 10 ~ 200 nm、精製純度約 95%) を用いた。

10      こうして得られた分散液 107 (図 19 (c)) を、シリンジ 109 を用いて、水槽に張った下層液 111 の液面上に静かに展開した (図 19 (d))。こうすることにより、カーボンナノチューブ 105 の単分子膜が得られた。なお、本実施例では、水槽としてラングミュアトラフ 113 を用い、下層液 111 として HCl で pH 3.5 に調製した純水を用いた。

15      次に、カーボンナノチューブ 105 の単分子膜を静置し、バクテリオロドプシン 102 を下層液 111 の界面張力によって界面変性させた。紫膜を用いる場合、紫膜中のバクテリオロドプシンが界面変性するまで、室温で 5 時間以上静置することが好ましいため、本実施例でも 5 時間静置した (図 19 (e))。こうすることにより、変性バクテリオロドプシン 115 が、カーボンナノチューブ 105 の側面に巻回するようになる (図 19 (f))。

20      上記水面上に形成されたカーボンナノチューブ構造体 117 を、その支持単分子膜ごと TEM 観察用グリッドに転写し、乾燥後に TEM (透過型電子顕微鏡) でそのまま観察した。図 20 は、カーボンナノチューブ構造体 117 の TEM 像を示す図である。

25      図 20 より、カーボンナノチューブ 105 の表面に変性バクテリオロドプシン 115 の層が均一に形成されていた。また、その層厚は、3 nm 程度であった。

このように、本実施例では、バクテリオロドプシン 102 とカーボンナノチューブ 105 とを分散させ、液面上に展開するという簡便な方法により、

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

37.

カーボンナノチューブ構造体 1 1 7 を作製することができた。

得られたカーボンナノチューブ構造体 1 1 7 を基板上に付着させることにより、光センサを安定的に製造することができる。

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

38

## 請 求 の 範 囲

1. 基板と、  
該基板上に形成されたソース電極およびドレイン電極と、  
前記ソース電極およびドレイン電極を電氣的に接続するカーボンナノチューブと、  
5 ーブと、  
前記カーボンナノチューブの上部に設けられた、受光により分極が発生する層と、  
を備えることを特徴とする光センサ。
2. 請求の範囲 1 に記載の光センサにおいて、前記受光により分極が発生  
10 する層が、受光により分極する分子を主として含むことを特徴とする光センサ。
3. 請求の範囲 1 または 2 に記載の光センサにおいて、前記受光により分極が発生する層は、バクテリオロドプシンを含むことを特徴とする光センサ。
4. 請求の範囲 1 乃至 3 いずれかに記載の光センサにおいて、前記カーボンナノチューブの表面に絶縁層を有することを特徴とする光センサ。  
15
5. 請求の範囲 4 に記載の光センサにおいて、前記絶縁層が高分子層であることを特徴とする光センサ。
6. 請求の範囲 4 または 5 に記載の光センサにおいて、前記絶縁層は、前記カーボンナノチューブの側面に高分子が巻回してなる層であることを特徴  
20 とする光センサ。
7. 基板の表面にソース電極およびドレイン電極を形成する工程と、  
前記ソース電極およびドレイン電極をカーボンナノチューブによって接続する工程と、  
前記カーボンナノチューブの上部に、受光により分極が発生する層を形成  
25 する工程と、  
を含むことを特徴とする光センサの製造方法。
8. 請求の範囲 7 に記載の光センサの製造方法において、ソース電極およびドレイン電極をカーボンナノチューブによって接続する前記工程は、



WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

39

カーボンナノチューブの配向膜を作製する工程と、

前記カーボンナノチューブの配向膜を前記ソース電極およびドレイン電極表面に付着させる工程と、

- 5 前記ソース電極、ドレイン電極、およびソース電極とドレイン電極との間の領域以外に付着したカーボンナノチューブを選択的に除去する工程と、を含むことを特徴とする光センサの製造方法。

9. 請求の範囲 8 に記載の光センサの製造方法において、カーボンナノチューブの配向膜を作製する前記工程は、

- 10 前記カーボンナノチューブおよび被覆分子を分散媒に分散させた分散液を液体表面に展開することにより、前記カーボンナノチューブの表面に前記被覆分子を含む絶縁層を形成する工程を含むことを特徴とする光センサの製造方法。

10. 請求の範囲 9 に記載の光センサの製造方法において、前記被覆分子として高分子を用い、前記カーボンナノチューブの表面に高分子層を形成すること
- 15 することを特徴とする光センサの製造方法。

11. 請求の範囲 9 または 10 に記載の光センサの製造方法において、前記被覆分子としてタンパク質を分散させた前記分散液を液体表面に展開することにより前記タンパク質を変性させ、変性した前記タンパク質を前記カーボンナノチューブの側面に巻回させることを特徴とする光センサの製造
- 20 方法。

12. 請求の範囲 11 に記載の光センサの製造方法において、前記タンパク質が膜タンパク質であることを特徴とする光センサの製造方法。

13. 請求の範囲 8 乃至 12 いずれかに記載の光センサの製造方法において、カーボンナノチューブの配向膜を作製する前記工程は、カーボンナノチューブとバクテリオロドプシンとを含む分散液を、液体表面に展開してカーボンナノチューブの配向膜を形成する工程を含むことを特徴とする光センサの製造方法。
- 25

14. 請求の範囲 7 乃至 13 いずれかに記載の光センサの製造方法におい

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

40

て、受光により分極が発生する層を形成する前記工程は、受光により分極が発生する分子の単分子膜または積層膜を形成する工程を含むことを特徴とする光センサの製造方法。

15 15. 請求の範囲7乃至14いずれかに記載の光センサの製造方法において、受光により分極が発生する層を形成する前記工程は、バクテリオロドプシンの配向膜を形成する工程を含むことを特徴とする光センサの製造方法。

16. 請求の範囲14または15に記載の光センサの製造方法において、受光により分極が発生する層を形成する前記工程は、

10 受光により分極する分子を含む分散液を液体表面に展開し、受光により分極する分子の配向膜を作製する工程と、

前記受光により分極する分子の配向膜と、前記カーボンナノチューブとを、直接または絶縁層を介して付着させる工程と、を含むことを特徴とする光センサの製造方法。

15 17. 請求の範囲1乃至5いずれかに記載の光センサを駆動する方法であって、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に所定の電流を流し、電流値の変化を検知することにより受光した光の強度を検出することを特徴とする光センサの駆動方法。

20 18. 受光により分極する層および該層に近接して設けられたカーボンナノチューブを含むセンサを用いて光強度の検出を行う方法であって、前記カーボンナノチューブに電圧を印加し、前記層の受光によって引き起こされる前記カーボンナノチューブ中の電流値の変化を検出し、この電流値の変化から光強度を検出することを特徴とする光強度検出方法。

19. 請求の範囲18に記載の光強度検出方法において、前記受光により分極する層がバクテリオロドプシンを含むことを特徴とする光強度検出方法。

25

WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

1 / 26

Fig. 1

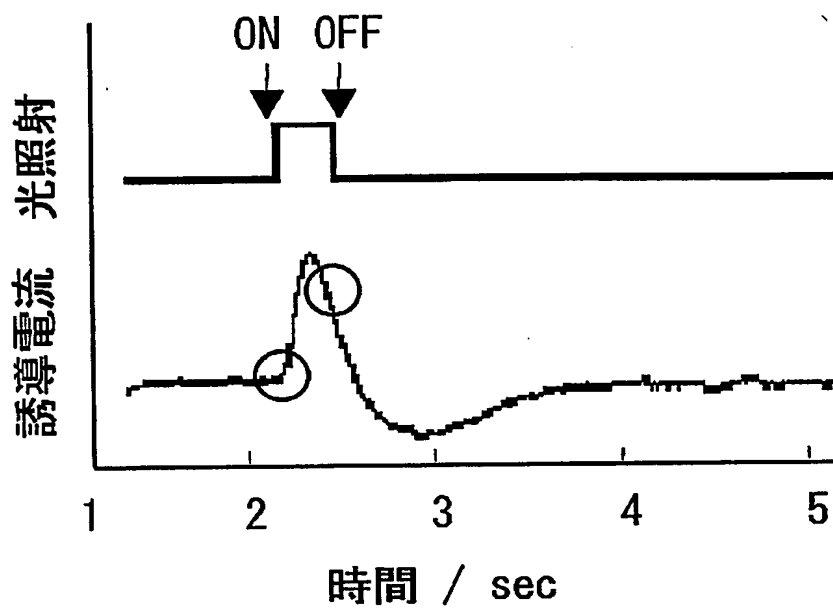
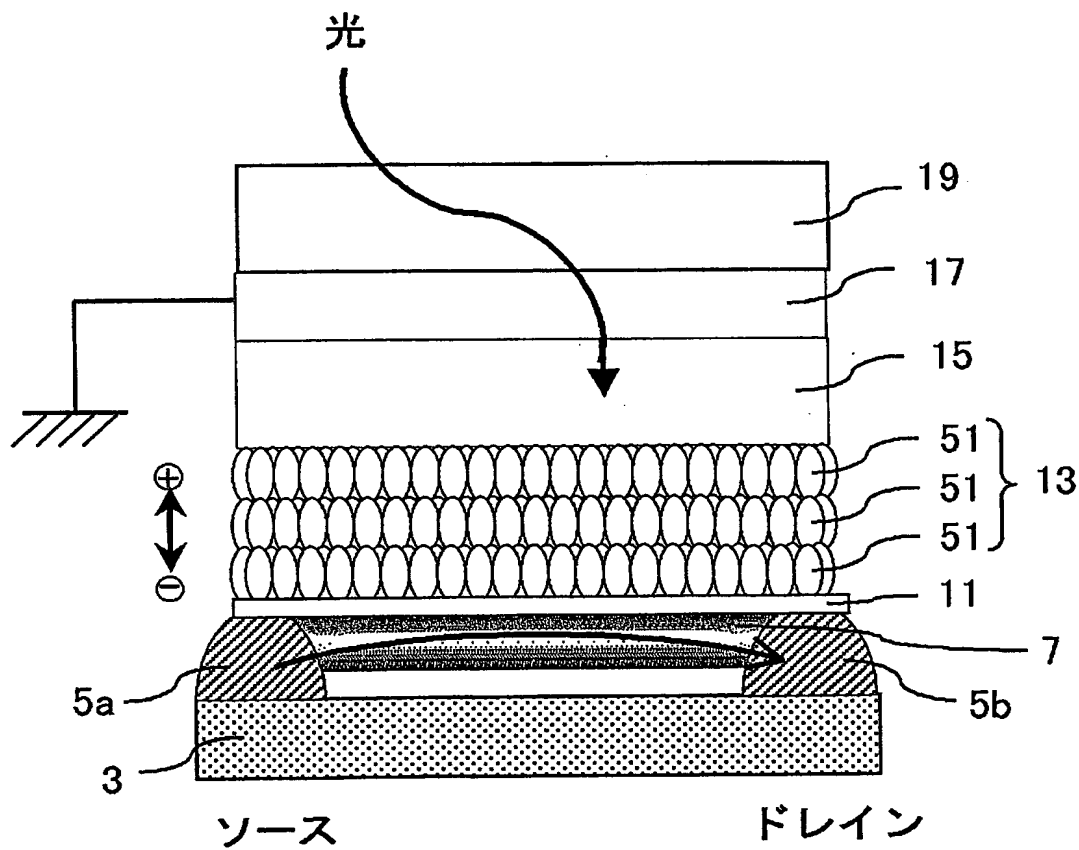


Fig. 2

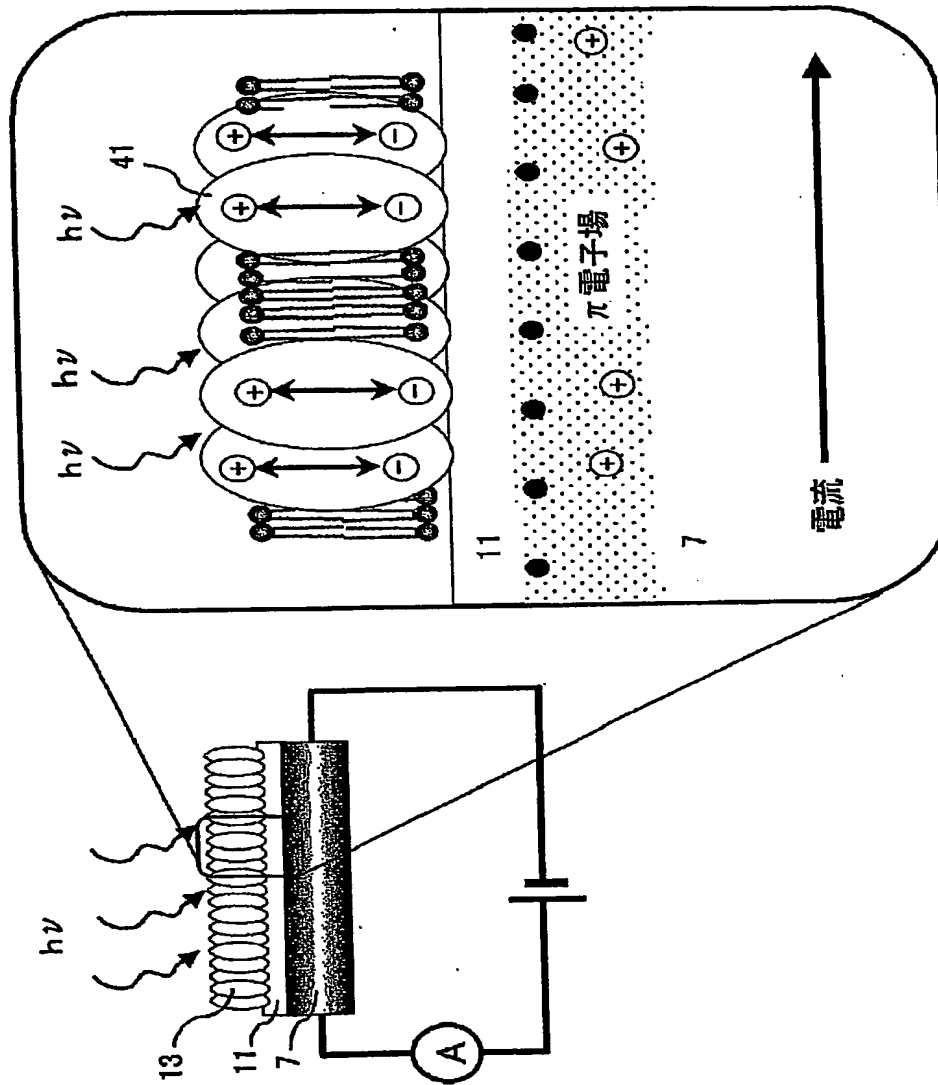


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

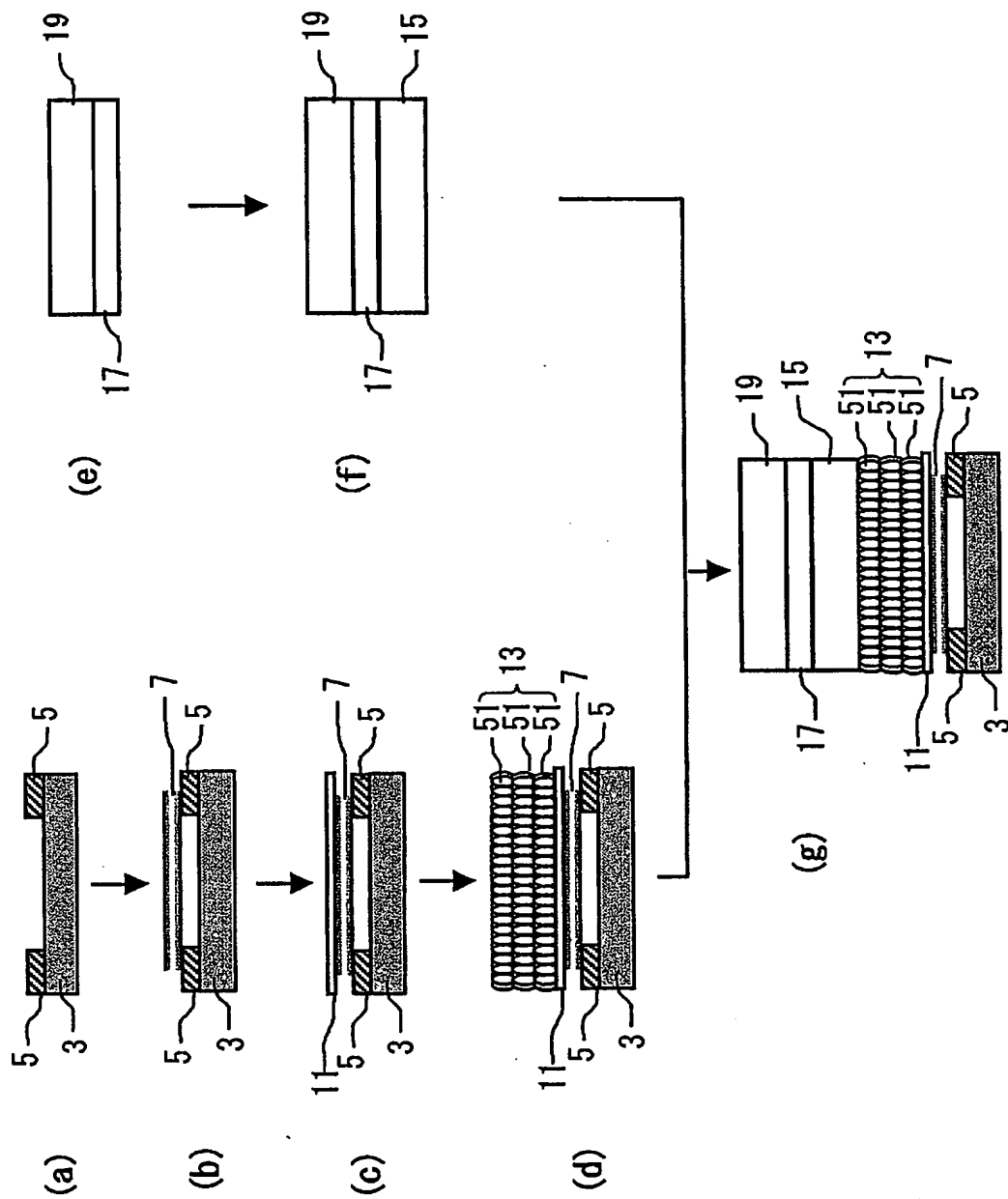
3 / 26

Fig. 3



4 / 26

Fig. 4

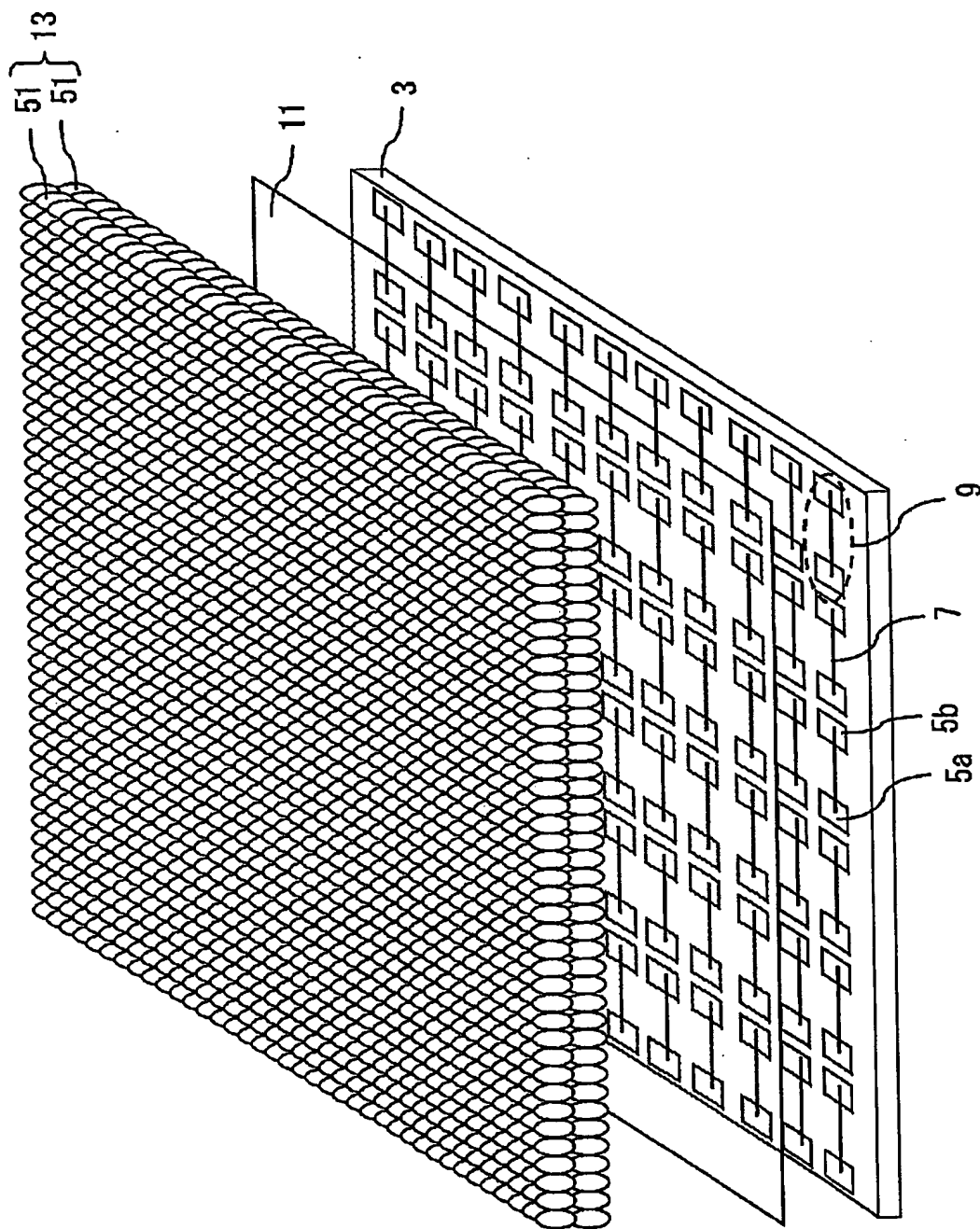


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

5 / 26

Fig. 5

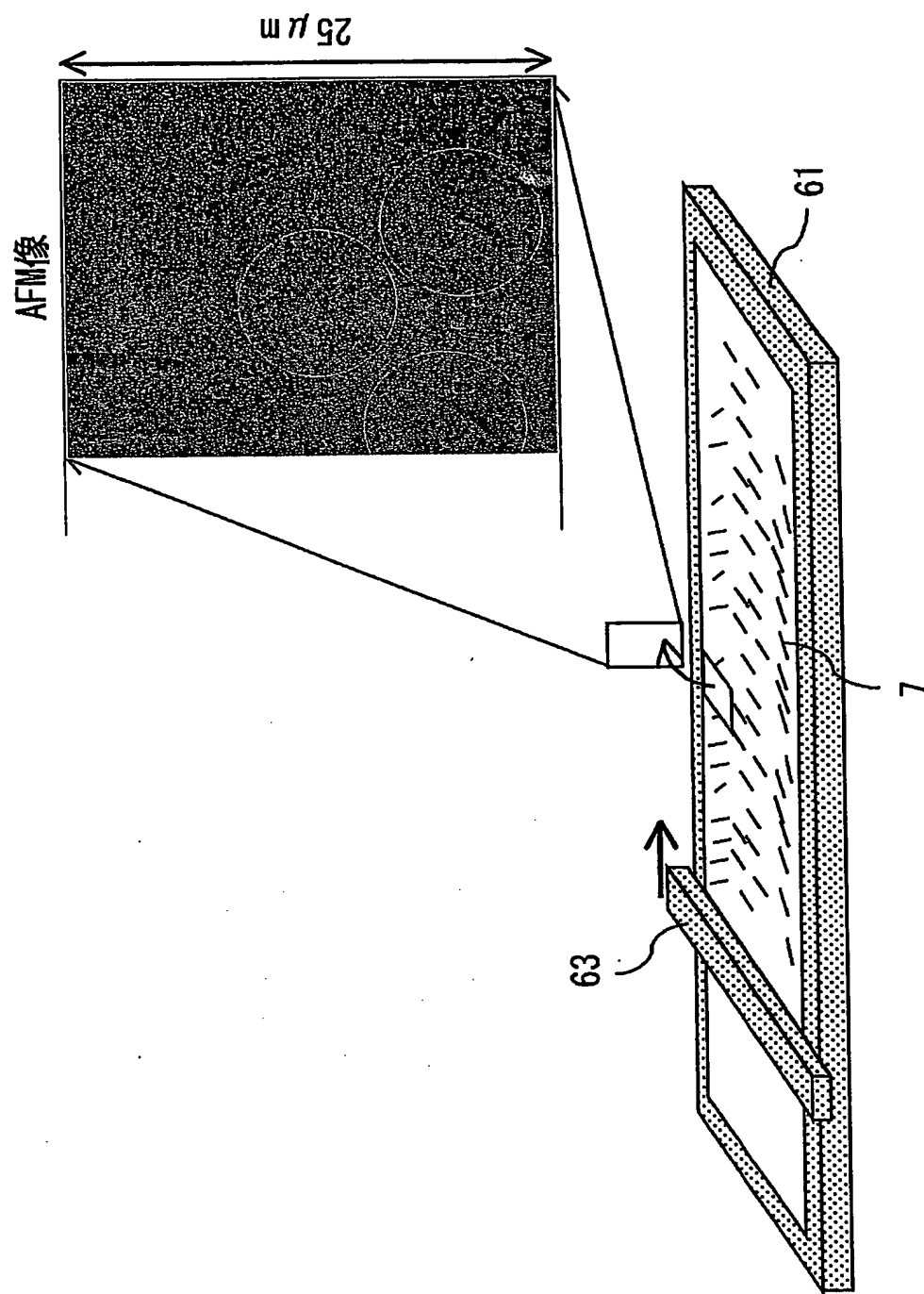


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

6 / 26

Fig. 6





WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

7 / 26

Fig. 7

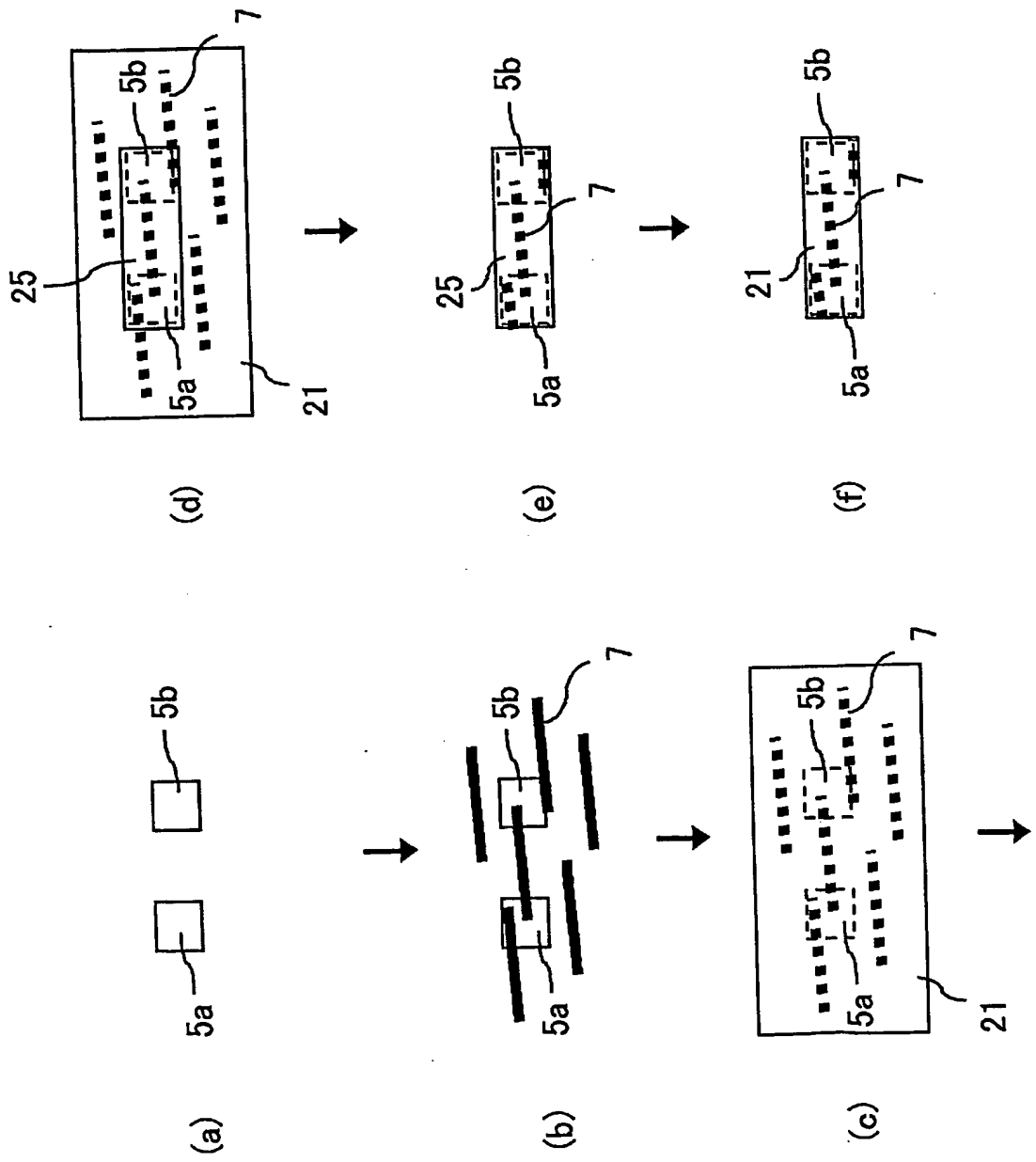
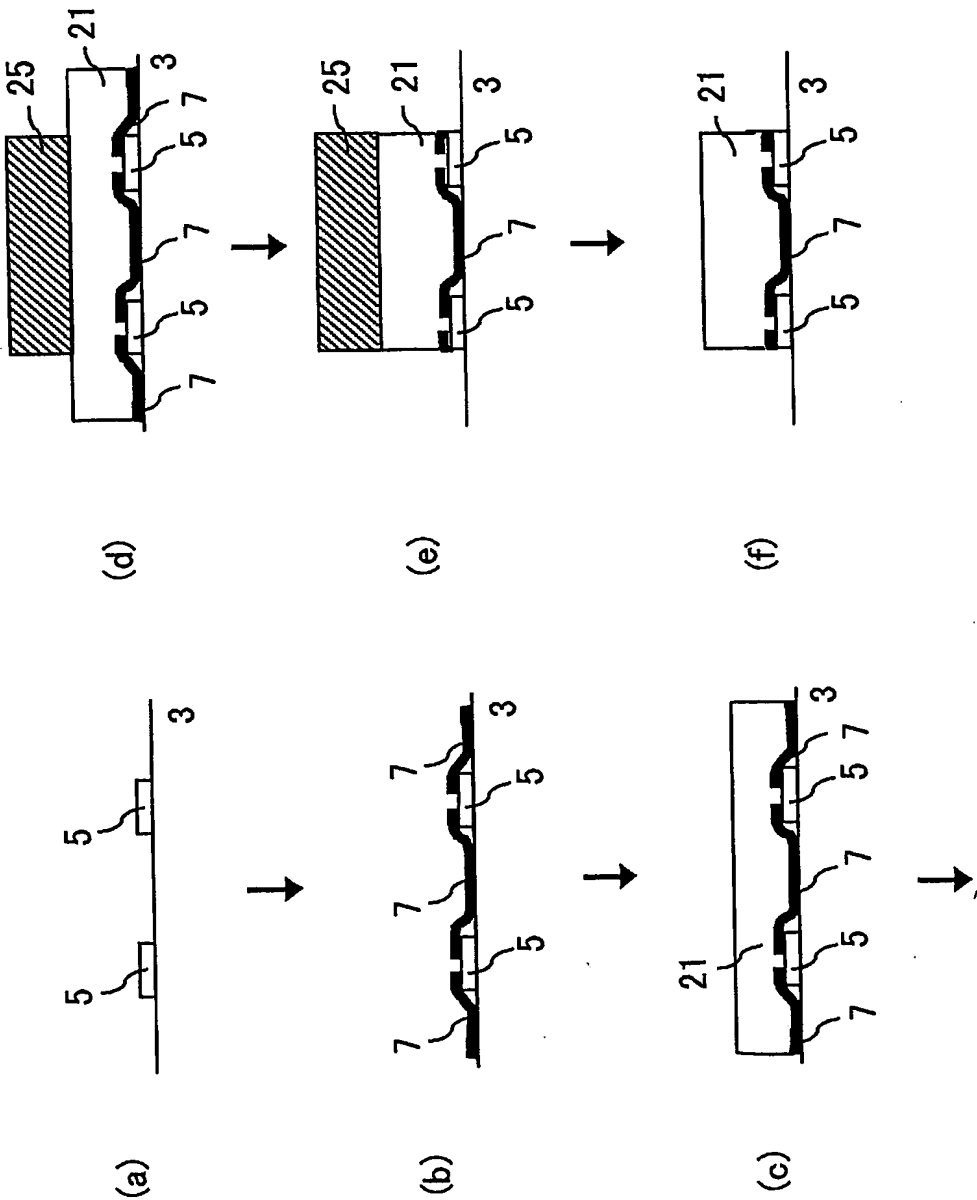


Fig. 8

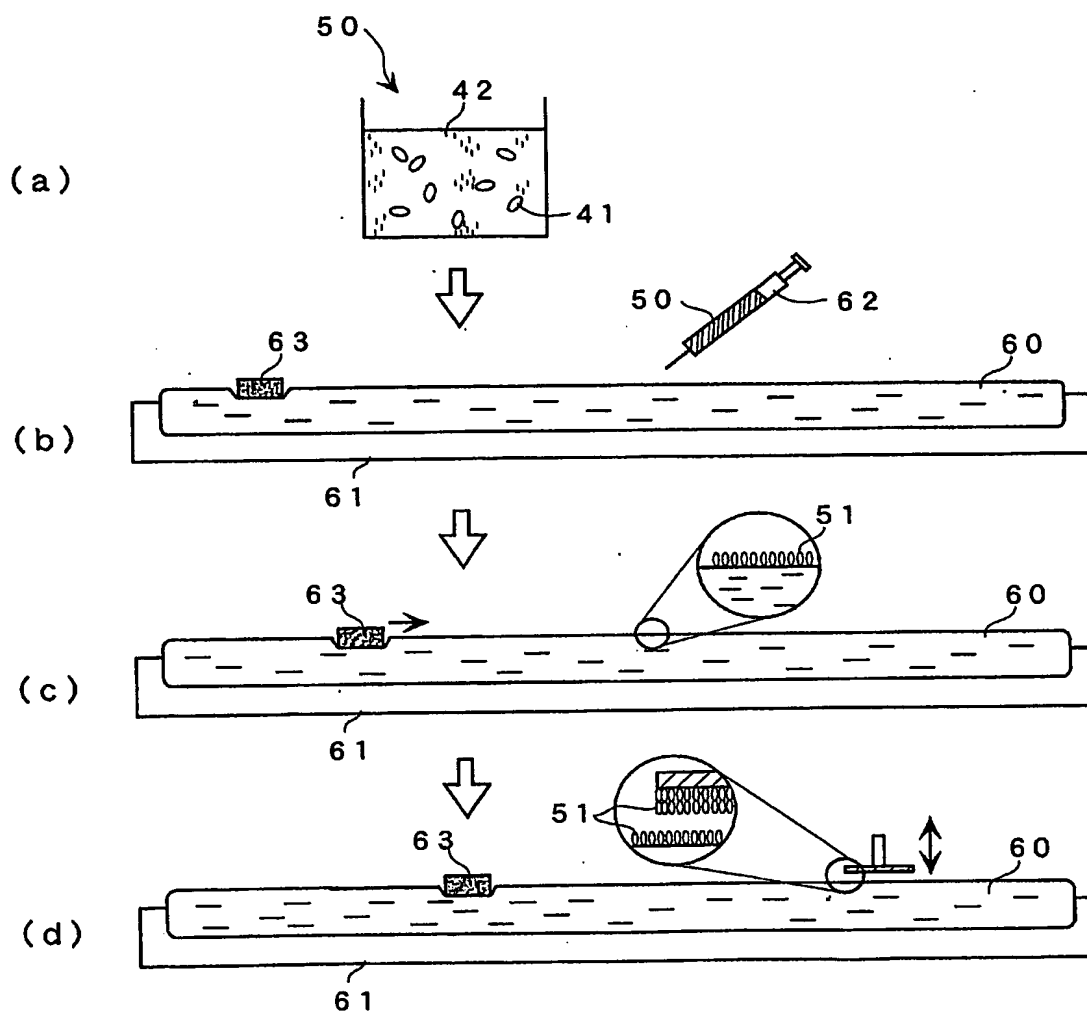


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

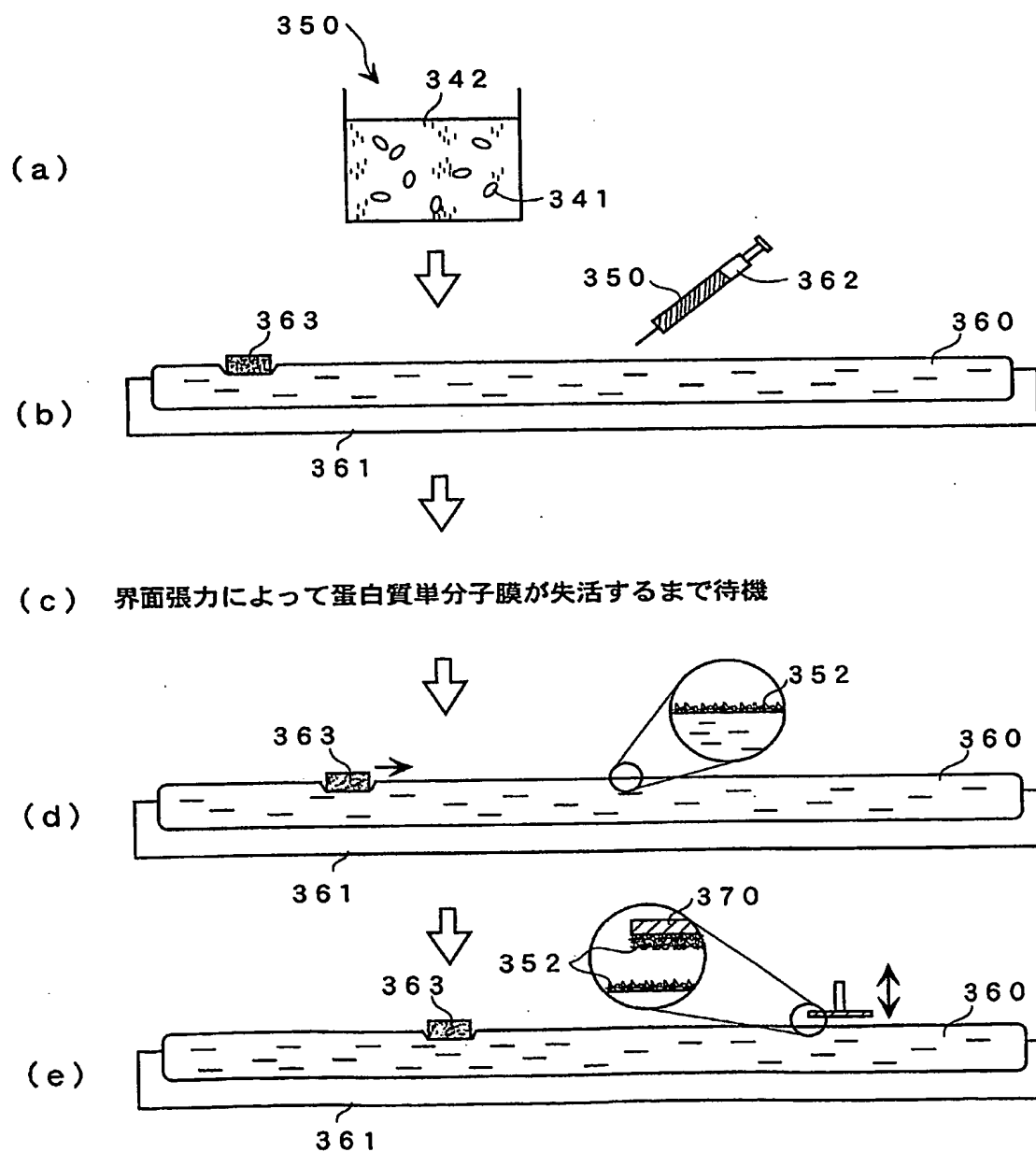
9 / 26

Fig. 9



10 / 26

Fig. 10

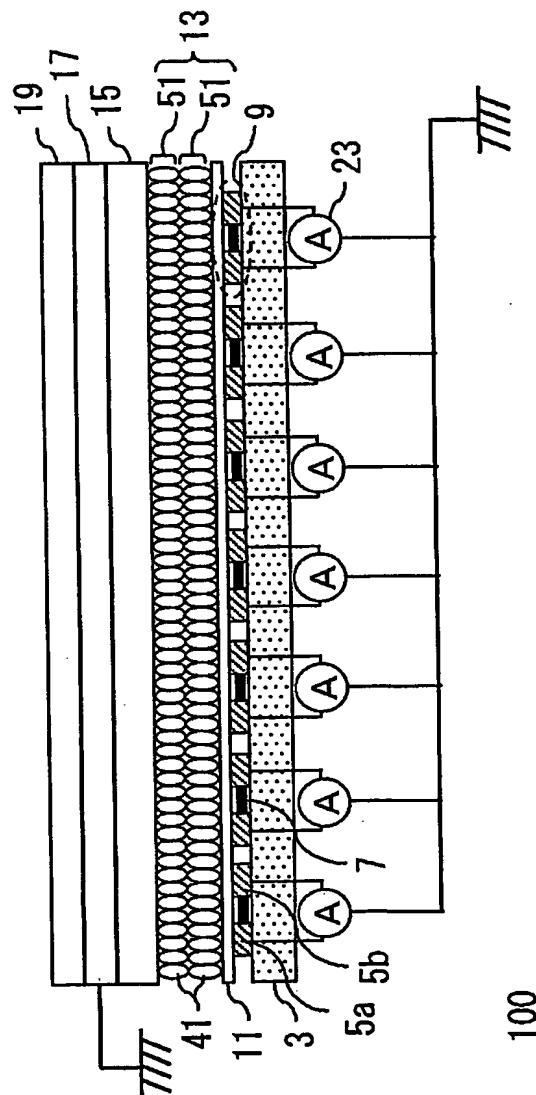


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

11 / 26

Fig. 11

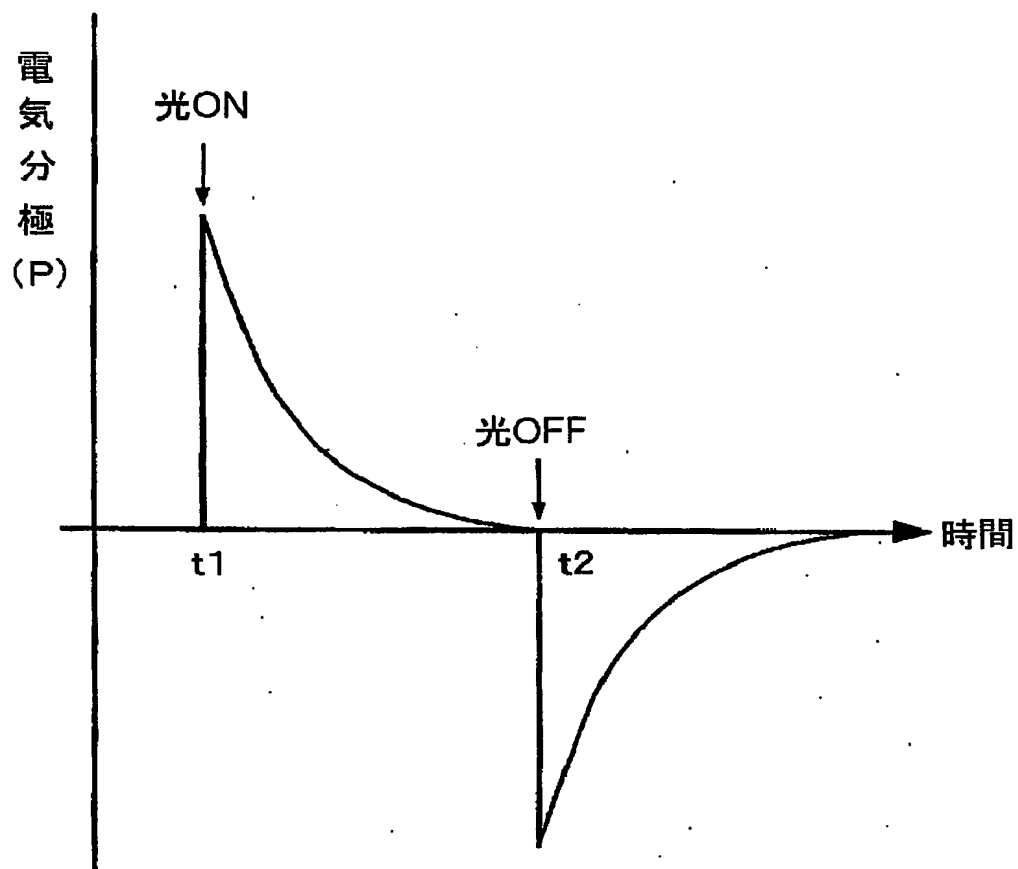


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

12 / 26

Fig. 12

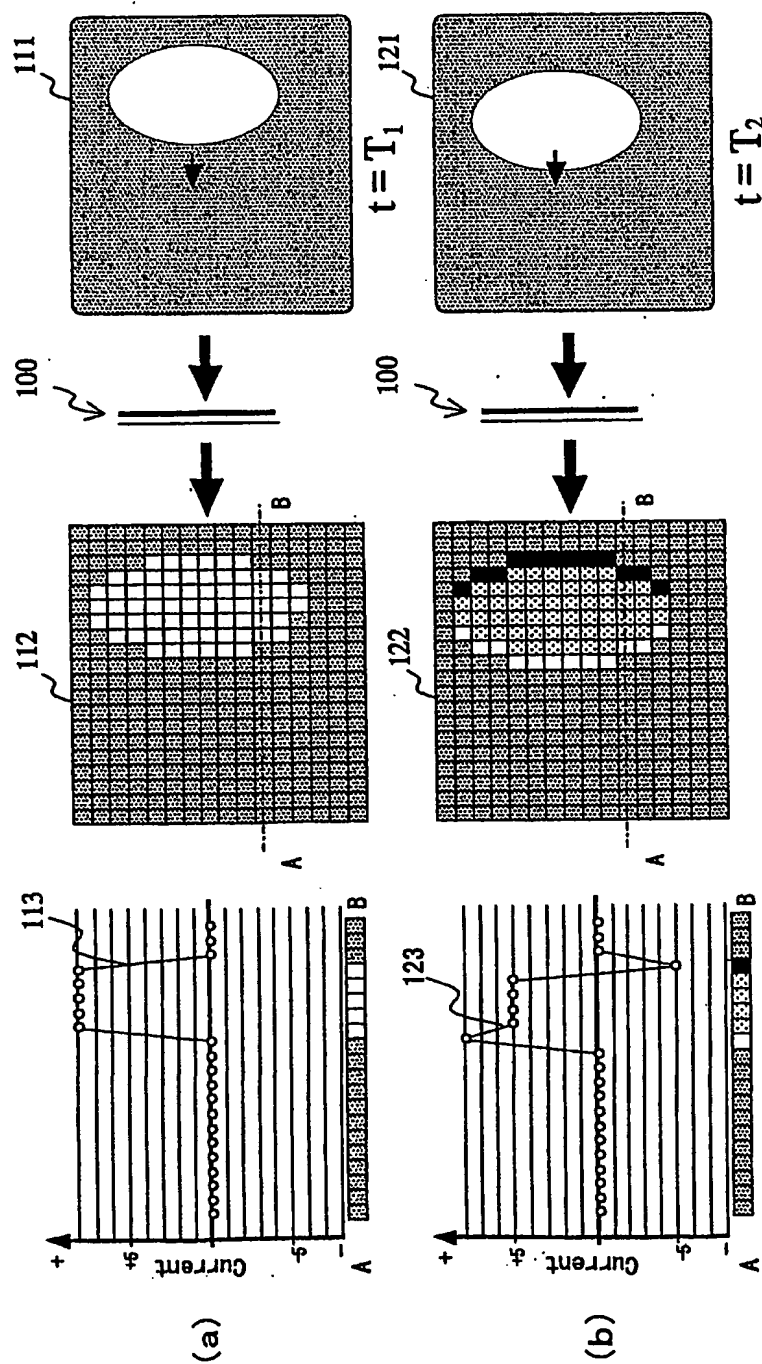


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

13 / 26

Fig. 13

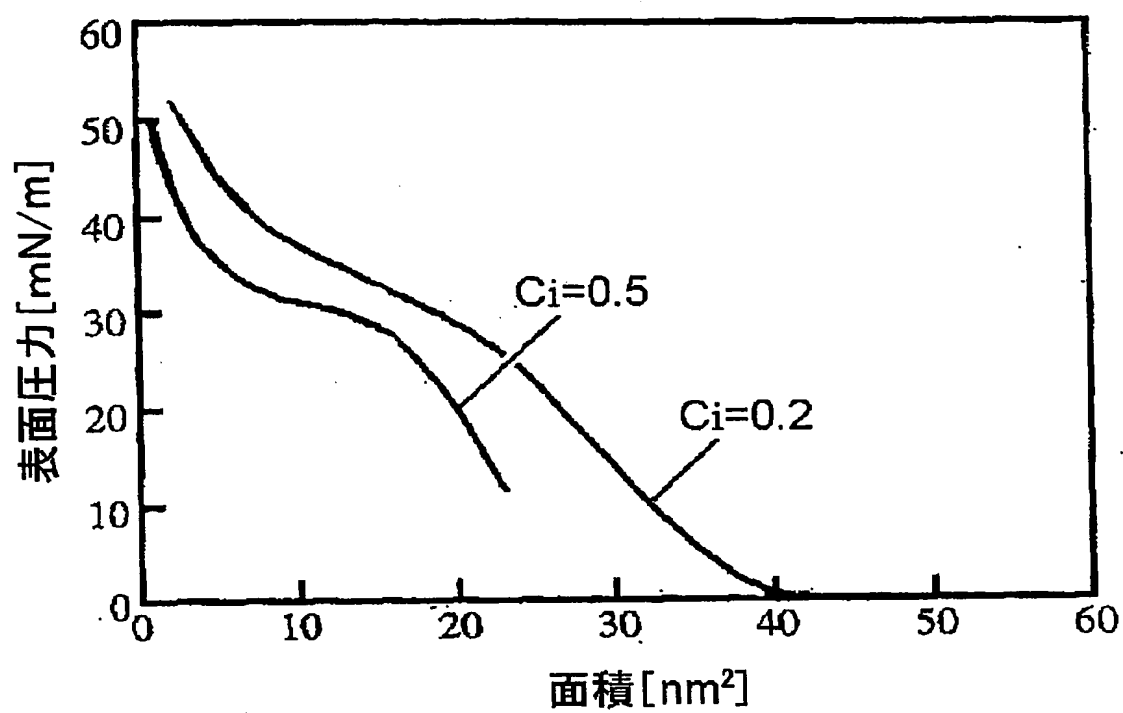


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

14 / 26

Fig. 14





WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

15 / 26

Fig. 15

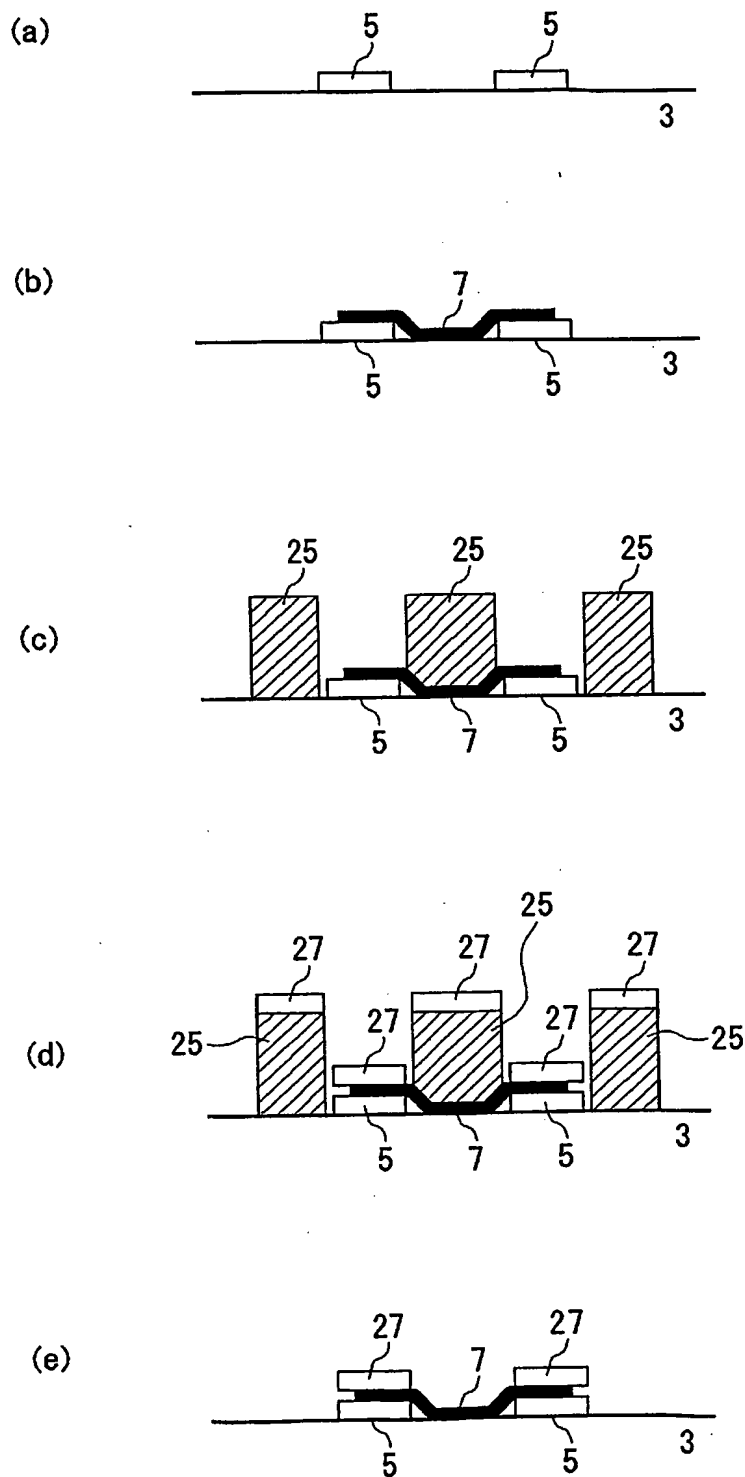
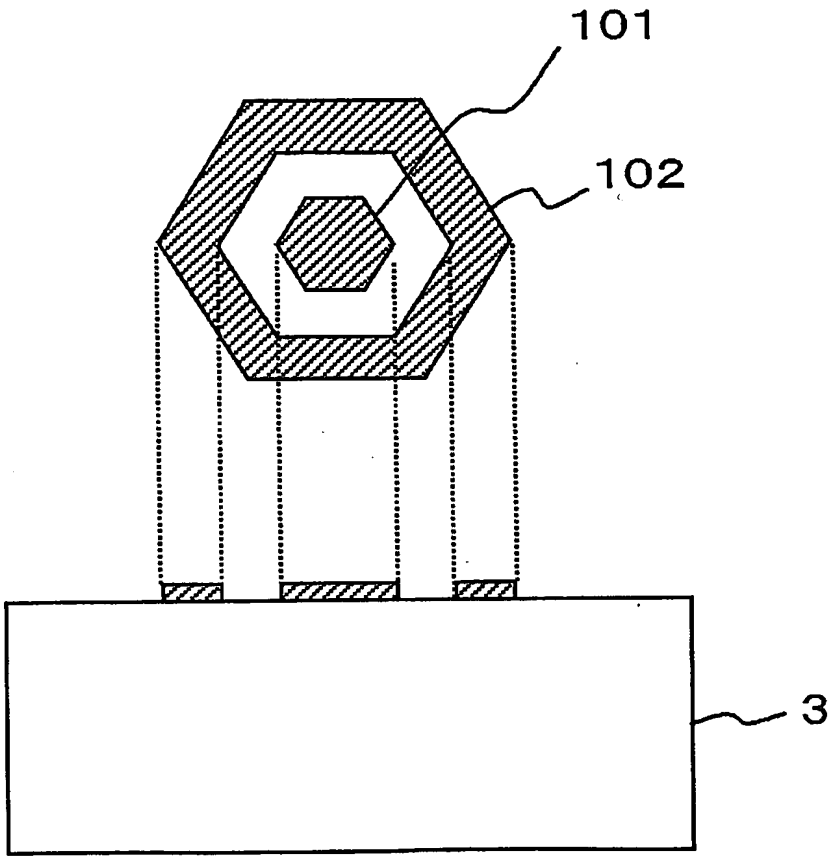


Fig. 16

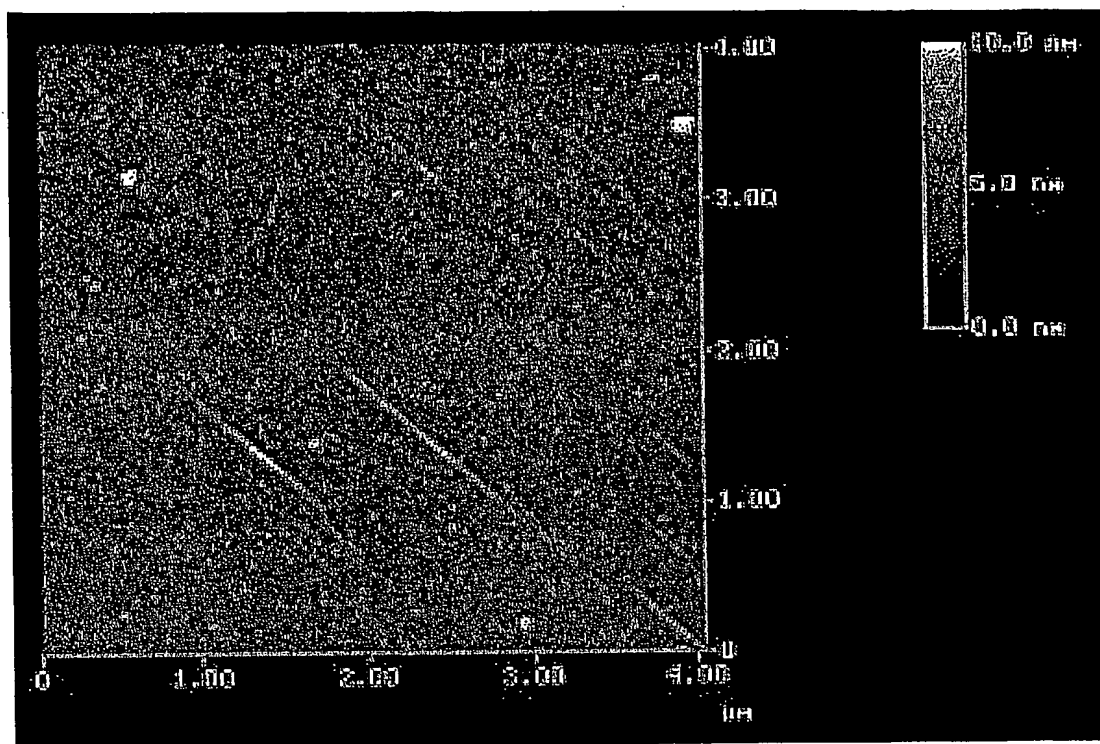


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

17 / 26

Fig. 17

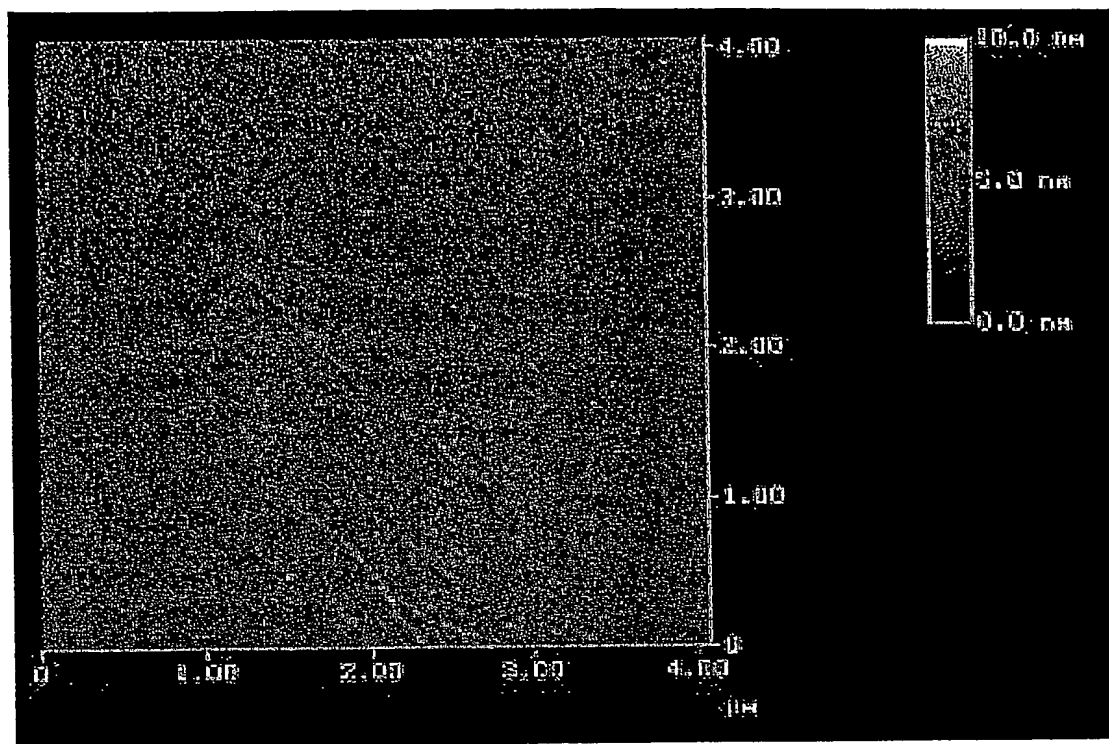


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

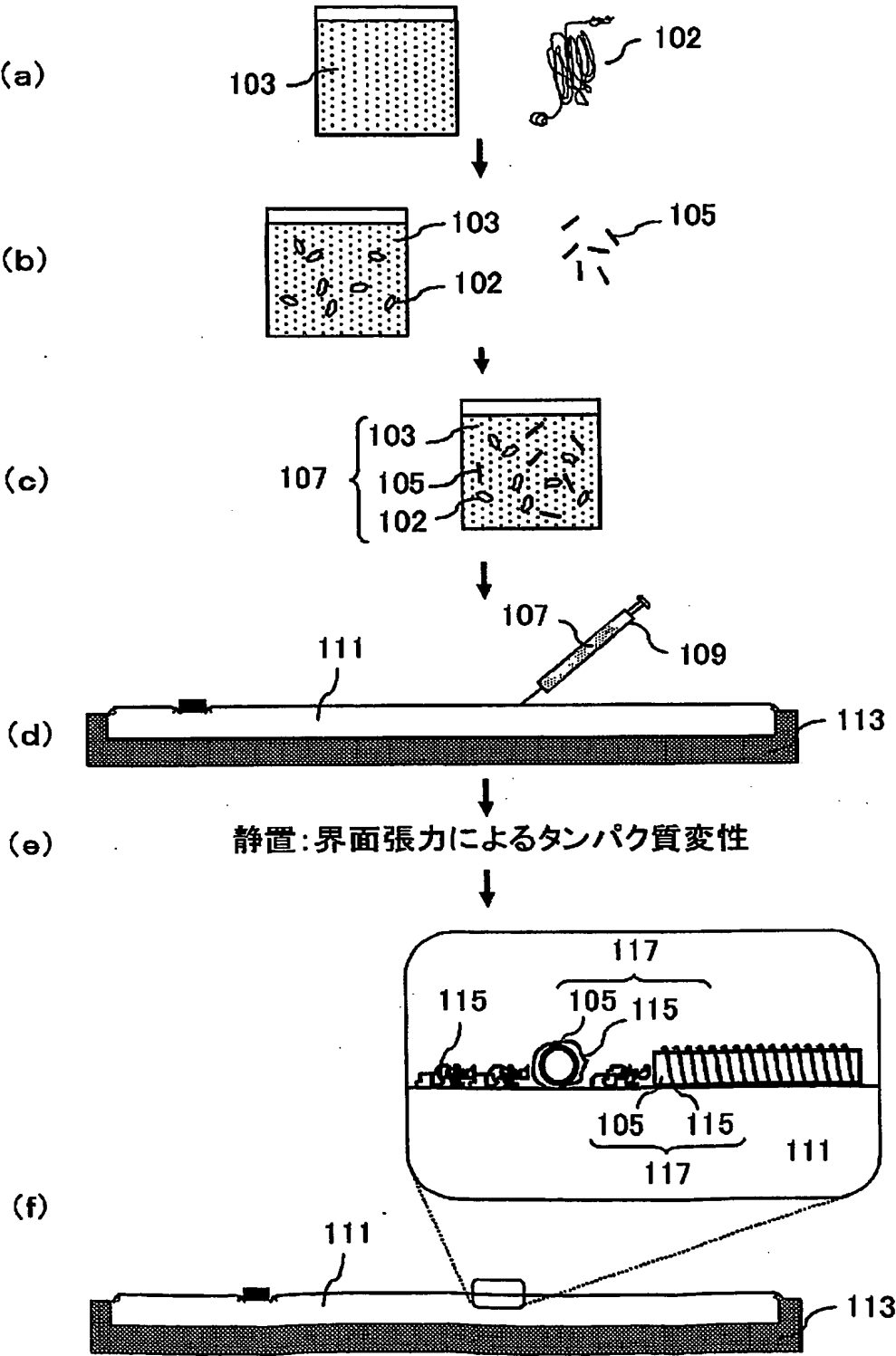
18 / 26

Fig. 18



19 / 26

Fig. 19



WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

20 / 26

Fig. 20

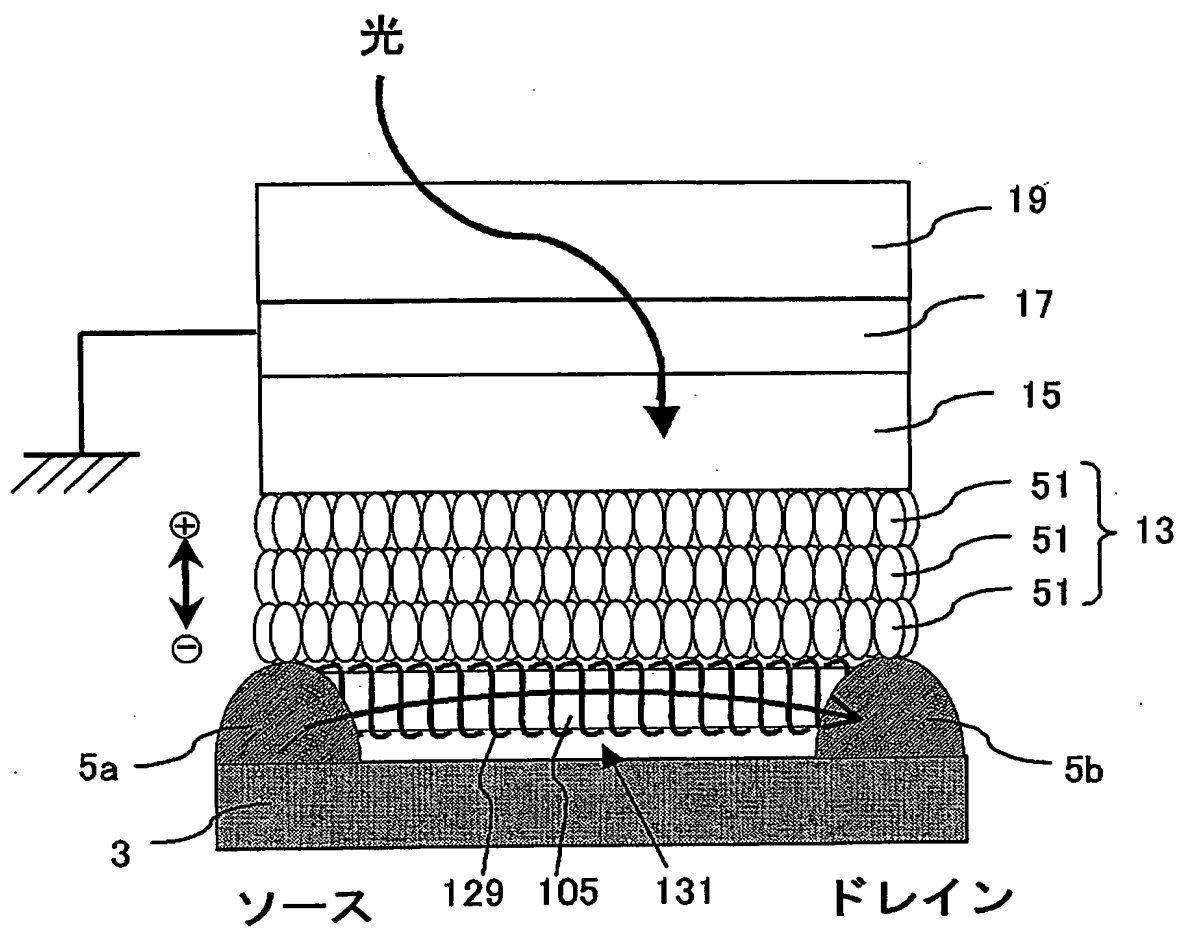


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

21 / 26

Fig. 21

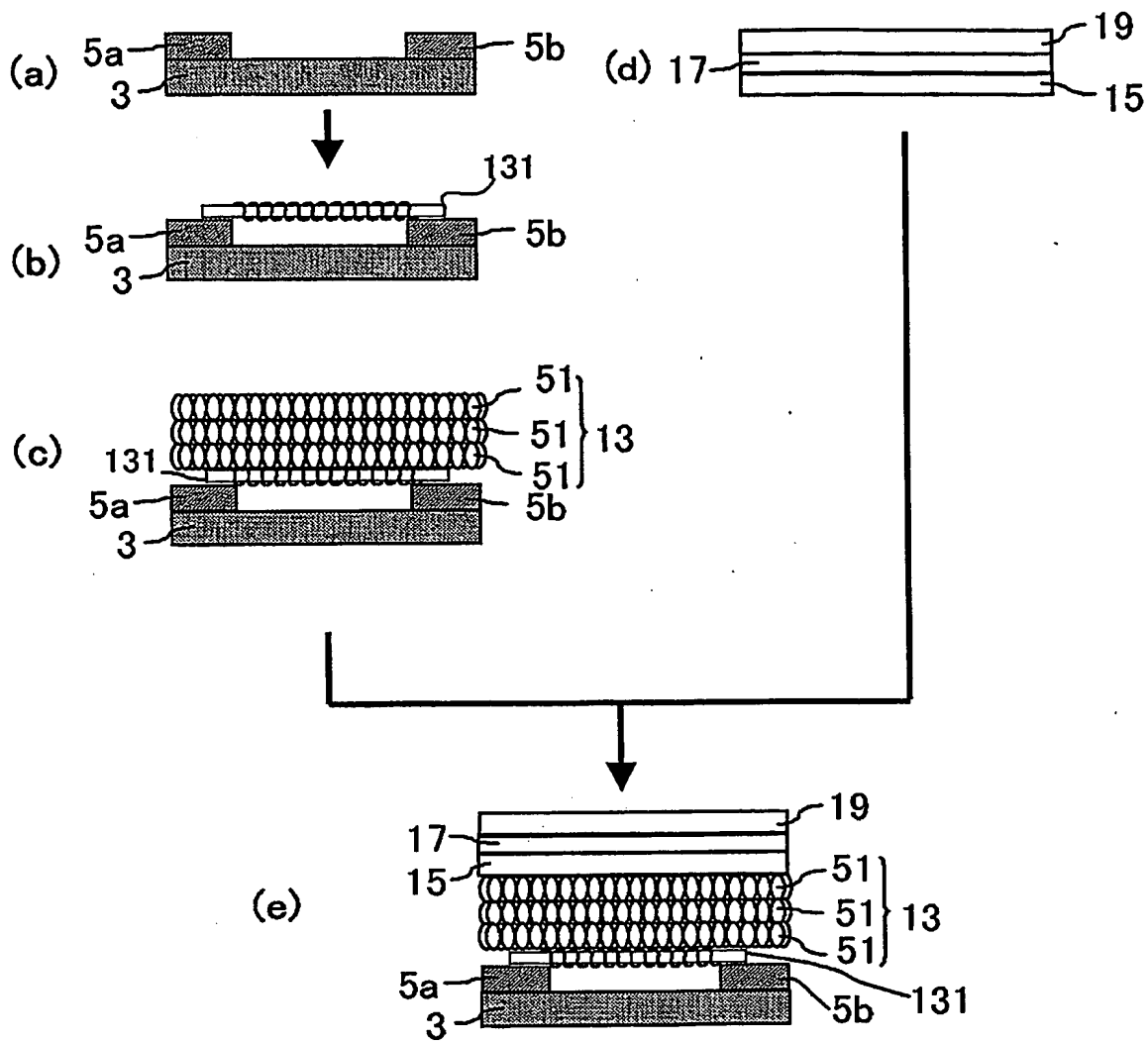


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

22 / 26

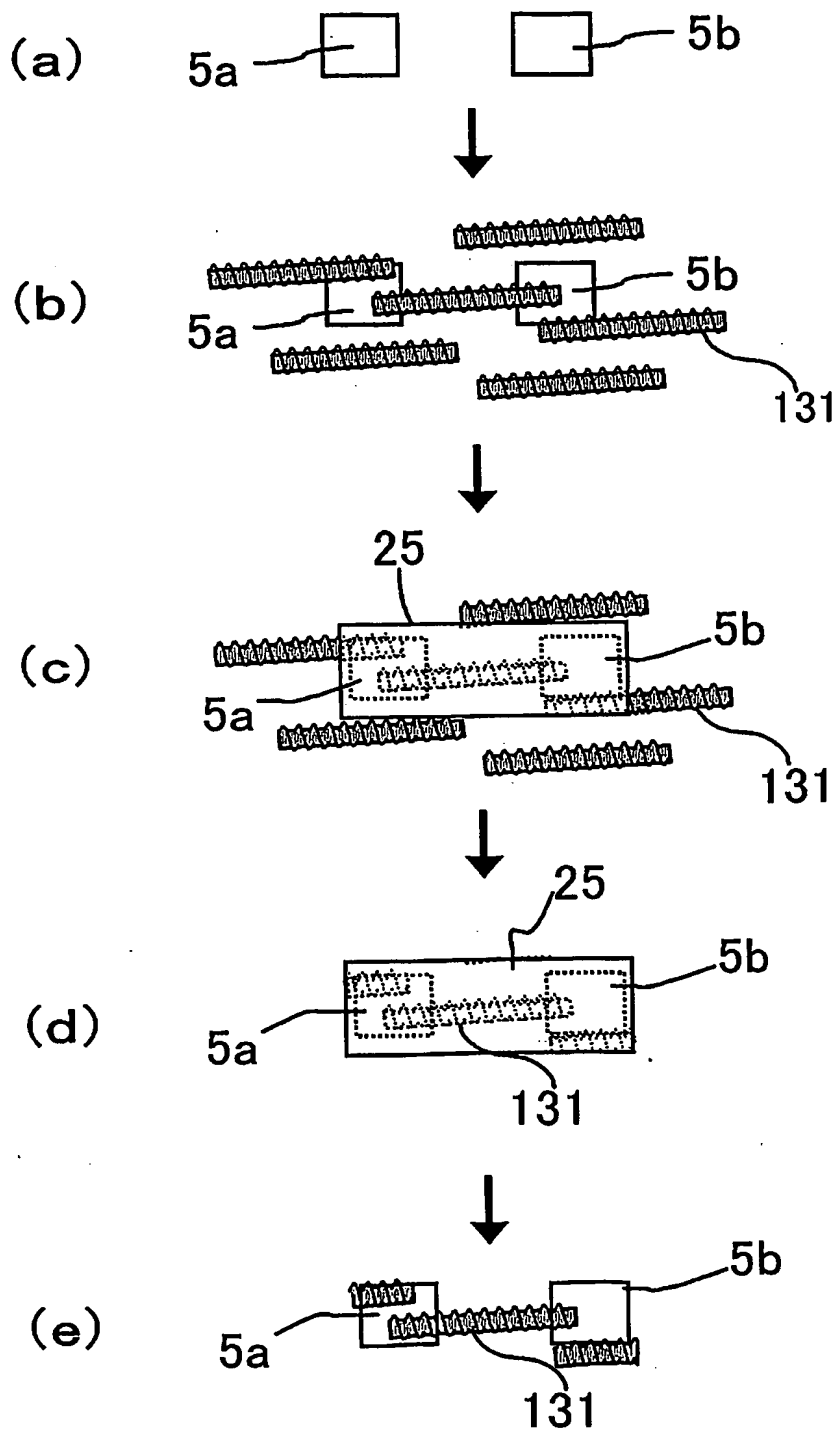
Fig. 22





23 / 26

Fig. 23

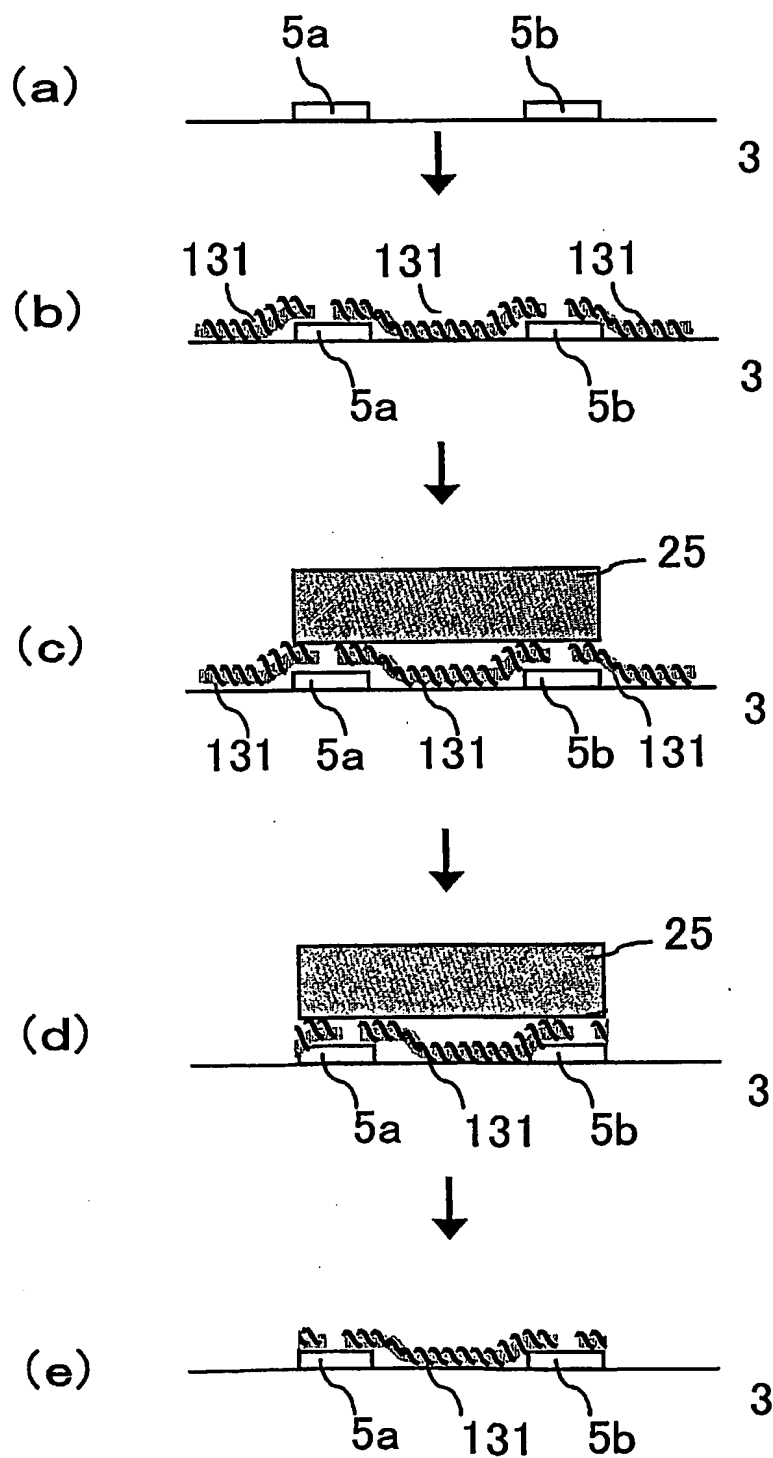


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

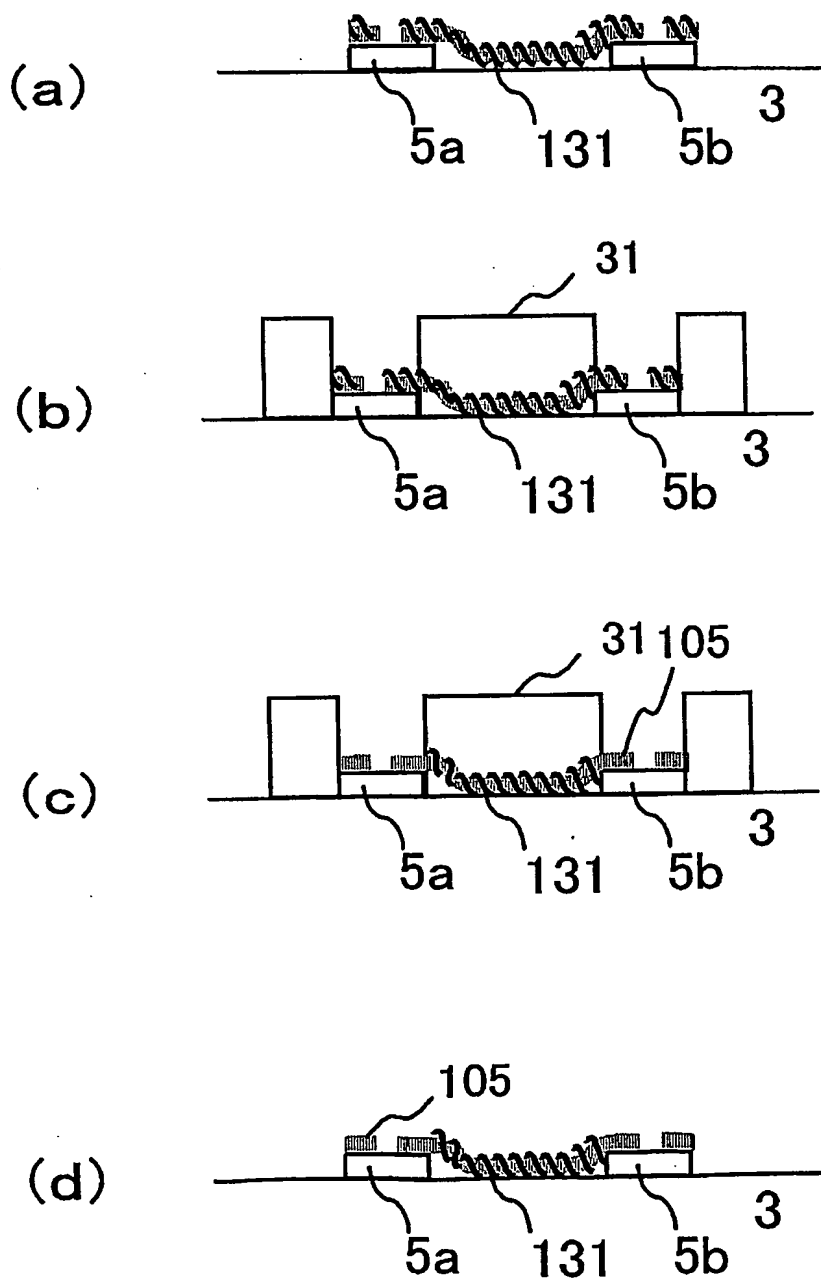
24 / 26

Fig. 24



25 / 26

Fig. 25

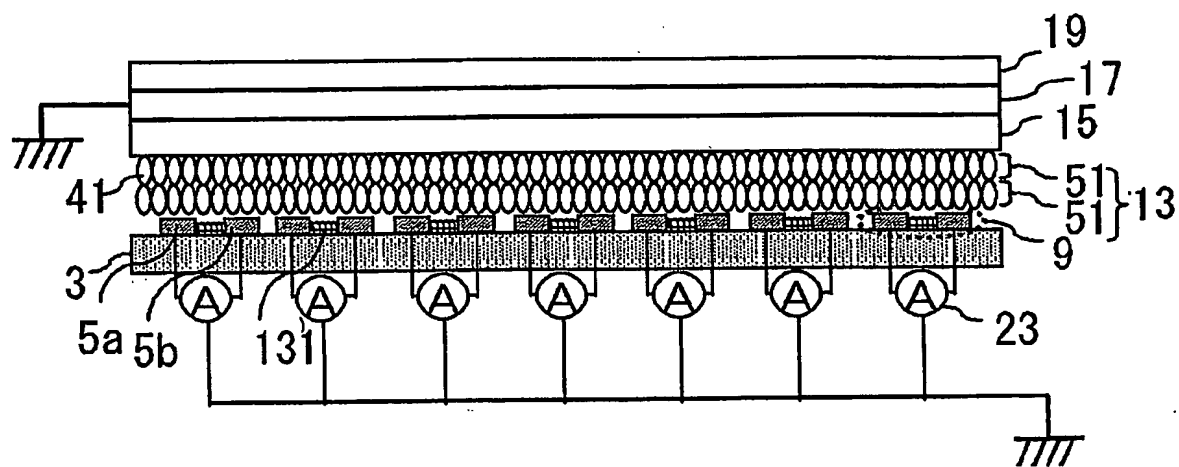


WO 2004/013915

PCT/JP2003/009577

26 / 26

Fig. 26



29

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L31/08, G01J1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L31, G01J1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2000-267223 A (Sanyo Electric Co., Ltd.),<br>29 September, 2000 (29.09.00),<br>(Family: none)       | 1-19                  |
| A         | US 5438192 A (Kaplan),<br>01 August, 1995 (01.08.95),<br>(Family: none)                                | 1-19                  |
| A         | JP 6-294682 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>21 October, 1994 (21.10.94),<br>(Family: none)           | 1-19                  |
| A         | WO 02/054505 A (International Business Machines Corp.),<br>11 July, 2002 (11.07.02),<br>(Family: none) | 1-19                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 September, 2003 (05.09.03)

Date of mailing of the international search report  
24 September, 2003 (24.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09577

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2000-156423 A (International Business Machines Corp.),<br>06 June, 2000 (06.06.00),<br>& US 6472705 B   | 1-19                  |
| A         | JP 2002-334986 A (Sanyo Electric Co., Ltd.),<br>22 November, 2002 (22.11.02),<br>(Family: none)  | 1-19                  |
| A         | R. Martel et al., "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors", APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.73, No.17, 26 October, 2000 (26.10.00), pages 2447 to 2449 | 1-19                  |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/09577

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/08, G01J1/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31, G01J1

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2003年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2003年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2003年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                    | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | JP 2000-267223 A (三洋電機株式会社)<br>2000.09.29 (ファミリーなし)  | 1-19             |
| A               | US 5438192 A (Kaplan)<br>1995.08.01 (ファミリーなし)        | 1-19             |
| A               | JP 6-294682 A (富士写真フイルム株式会社)<br>1994.10.21 (ファミリーなし) | 1-19             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浜田 聖司

2K

9207

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/09577

| C (続き). 関連すると認められる文献 |  |                  |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                    | WO 02/054505 A (International Business Machines Corporation)<br>2002. 07. 11 (ファミリーなし)   | 1-19             |
| A                    | JP 2000-156423 A<br>(インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション)<br>2000. 06. 06<br>& US 6472705 B  | 1-19             |
| A                    | JP 2002-334986 A (三洋電機株式会社)<br>2002. 11. 22 (ファミリーなし)  | 1-19             |
| A                    | R. Martel et al., "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors",<br>APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume 73, Number 17, 26 OCTOBER 2000,<br>p.2447-2449 | 1-19             |



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**